

复合材料精品教程

罗红林 万怡灶 黄 远 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 交通材料发展现状	1
1.2 复合材料发展简史	2
1.3 复合材料的定义和分类	5
1.4 复合材料性能特点	7
第 2 章 复合材料增强体	11
2.1 玻璃纤维	11
2.2 碳纤维	15
2.3 硼纤维	18
2.4 碳化硅纤维	19
2.5 氧化铝纤维	21
2.6 芳纶纤维	22
2.7 超高分子量聚乙烯纤维	26
2.8 金属纤维	28
2.9 晶须	29
2.10 增强材料的表面处理	30
第 3 章 复合材料界面	36
3.1 复合材料界面的概念	36
3.2 复合材料的界面结合类型	38
3.3 复合材料界面理论	39
3.4 界面的稳定性和反应动力学	42
3.5 界面反应的控制及优化设计	44
3.6 复合材料界面的表征	46
3.7 复合材料界面结合强度的测量	47
第 4 章 金属基复合材料	51
4.1 金属基复合材料的发展趋势	51
4.2 金属基复合材料的种类和基体	54
4.3 常见金属基复合材料	58
4.4 金属基复合材料制备工艺	65
4.5 金属基复合材料在交通运输领域的应用	80

第 5 章 陶瓷基复合材料	83
5.1 陶瓷基复合材料概述	83
5.2 陶瓷基复合材料的界面和增韧机制	84
5.3 陶瓷基复合材料的基体和增强体	90
5.4 陶瓷基复合材料制备工艺	97
5.5 陶瓷基复合材料的力学性能及测试	103
5.6 陶瓷基复合材料在交通运输领域的应用	113
第 6 章 树脂基复合材料	117
6.1 概述	117
6.2 树脂基复合材料的聚合物基体	118
6.3 树脂基复合材料的性能	129
6.4 聚合物基复合材料的制备工艺	141
6.5 树脂基复合材料在高速动车组的应用研究	149
第 7 章 碳 / 碳复合材料	157
7.1 碳 / 碳复合材料概述	157
7.2 碳纤维与基体的选择	158
7.3 碳 / 碳复合材料的制备	161
7.4 碳 / 碳复合材料的界面和显微组织	167
7.5 碳 / 碳复合材料的性能	177
7.6 碳 / 碳复合材料在交通运输领域的应用	182
第 8 章 混杂复合材料	183
8.1 混杂复合材料概述及分类	183
8.2 混杂复合材料的结构形式	184
8.3 混杂复合材料的特性	185
8.4 混杂效应	188
8.5 混杂复合材料的设计	192
第 9 章 纺织复合材料	194
9.1 纺织复合材料的发展	194
9.2 纺织复合材料的分类与特点	195
9.3 三维编织复合材料	200
9.4 编织复合材料在交通运输领域的应用	207
第 10 章 生物复合材料	209
10.1 生物复合材料的内涵	209
10.2 天然生物复合材料的仿生学应用	210
10.3 生物医用复合材料	220

第 11 章 复合材料的成本策略及核算	229
11.1 复合材料成本分析	229
11.2 复合材料成本估算模型及方法	231
11.3 复合材料低成本设计策略	235
11.4 复合材料低成本技术策略	237
11.5 复合材料项目的可行性论证	241

1.1 交通材料发展现状

交通运输业所管范围很广,主要包括铁路、公路、水运、管道及航空运输等。交通运输业的发展对交通材料的研究、制造和升级改造提出了更高、更新的要求。材料科学的发展,特别是高分子材料、复合材料、纳米材料等的发展,为交通材料的发展提供了广阔的空间。

近年来,复合材料受到了越来越多的关注。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀、抗疲劳等优点,在交通运输业的应用也越来越广泛。例如,在公路桥梁、船舶、飞机等领域,复合材料的应用已经非常普遍。

(1) 在道路工程领域,复合材料主要用于制造桥梁、隧道、涵洞等结构。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以显著提高道路工程的使用寿命。

(2) 在汽车领域,复合材料主要用于制造车身结构、发动机罩、保险杠等部件。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以降低汽车的重量,提高燃油效率。

(3) 在飞机领域,复合材料主要用于制造机翼、机身、尾翼等部件。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以降低飞机的重量,提高飞行性能。

总之,复合材料在交通运输业的应用越来越广泛,为交通运输业的发展提供了有力的支撑。随着材料科学的发展,复合材料的应用将会更加广泛。

(1) 在道路工程领域,复合材料主要用于制造桥梁、隧道、涵洞等结构。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以显著提高道路工程的使用寿命。

(2) 在汽车领域,复合材料主要用于制造车身结构、发动机罩、保险杠等部件。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以降低汽车的重量,提高燃油效率。

(3) 在飞机领域,复合材料主要用于制造机翼、机身、尾翼等部件。复合材料具有强度高、重量轻、耐腐蚀等优点,可以降低飞机的重量,提高飞行性能。

交通领域应用复合材料材料包括合成树脂、橡胶、工程塑料、涂料、胶粘剂、密封材料等。这些材料在交通运输业中有着广泛的应用,为交通运输业的发展提供了有力的支撑。

第1章 绪论

1.1 交通材料发展现状

交通运输业所辖范围很广,主要包括铁路、公路、水路、管道及航空运输等。现代交通运输业的快速发展对交通材料的研发、制造和升级改造均提出了更高、更新的要求。交通材料经历了长足发展,其种类繁多,包括钢、轻金属、高分子材料和复合材料等,几乎涵盖了所有的工程材料。

近年来,钢铁材料受到了轻量化材料(铝、镁等轻金属材料,复合材料和高分子材料等)的挑战,在交通运输业的应用比重有所下降。但是其安全性、经济性和可回收性等优势使得在未来相当长的一段时间内,钢铁材料仍将是交通运输业使用的主要材料。

(1)轨道交通用钢主要包括轨道用钢、车体走行部分用钢和车体车身用钢,在轨道交通用钢中占较大比例的是合金钢。

(2)汽车用钢主要包括碳素结构钢、合金结构钢、弹簧钢、耐候钢等多种钢铁材料,汽车用先进钢铁材料正朝着更高强度、更高塑性、较低成本和易加工成型等方向发展。

(3)飞机用钢主要包括高比强度、高比刚度、高塑韧性、耐腐蚀、耐磨损的先进钢铁材料,飞机用钢正朝着超高强度钢方向发展。

受交通运输业轻量化发展趋势的影响,对轻金属及合金材料的需求增加,目前在交通运输业的轻量化材料中应用较多的是镁、铝、钛合金。但是,目前镁、铝、钛合金材料制备技术和成本高的难题尚未突破,故应用范围受限。

(1)轨道交通用轻金属材料主要为铝合金材料,其主要作为车体结构材料而得到广泛的应用,还应用于内装、车门、转向架构架、轴箱、齿轮箱等部件,而镁合金在轨道列车中主要应用于内装材料。

(2)应用最广泛的汽车用轻金属材料是铸造铝合金、形变铝合金和镁合金压铸件。

(3)飞机用轻金属材料主要为高强铝合金,这是因为其具有较高的比强度、比模量和良好的断裂韧性,以及抗疲劳、耐腐蚀性能;另外钛合金推重比大、韧性好、强度和可焊接性好,是一种综合性能优良的航空结构材料;镁合金在国内外航空领域都没有得到较大规模应用,多是应用在如座舱系统、发动机附件机匣等特定的非承力部位。

交通领域应用的高分子材料包括合成树脂、橡胶、工程塑料、合成纤维、涂料及黏结密封材料等,它们是交通运输业赖以支撑的重要配套材料。高分子阻尼降噪材料在控制振动和减低噪声方面应用十分突出,高阻尼聚合物也是目前高性能减振降噪材料的发展

重点。但是,高分子材料易老化并且热稳定性能不高,因此仍需要在高分子材料制备和应用上继续努力。

复合材料是交通运输领域的关键材料之一。高性能复合材料是《新材料产业“十三五”发展规划》的重点,主要包括树脂基复合材料、碳/碳复合材料、陶瓷基复合材料和金属基复合材料。与单一材料相比,复合材料具有优异的使用性能(高的比强度和比模量、良好的耐疲劳和耐腐蚀性能)、性能的可设计性、复杂件可一次成型等。复合材料在交通运输业最初主要应用于交通工具的内部设备、装饰件等非承力结构,现今已经逐渐应用到承力结构件,如高速列车的车头、汽车发动机部件、客机的碳纤维复合材料机身和机翼结构等。

复合材料是交通运输领域最具发展潜力的材料,因其是金属材料、高分子材料和无机非金属材料的集成(即复合),其制造与应用水平代表了一个国家整体材料的发展水平,因而受到世界各国政府与科技界的高度重视。

1.2 复合材料发展简史

人类发展的历史证明,材料是社会进步的物质基础,是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史,可以清楚地看到,每一种重要材料的发展和利用,都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平,给社会生产力和人类生活带来巨大的变化。材料的发展标志着社会生产力的发展水平和人类文明进步的程度;同时,材料的发展又为先进生产力发展的要求所推动,并受制于当时生产力发展的总体水平。当前,以信息、生命和材料三大学科为基础的世界规模的新技术革命风起云涌,将人类的物质文明推向一个新阶段。在新型材料的研究、开发和应用,特种性能的充分发挥以及传统材料的改性等诸多方面,材料科学都肩负着重要的历史使命。近40年来,科学技术迅速发展,特别是尖端科学技术的突飞猛进,对材料性能提出越来越高、越来越严和越来越多的要求。在许多方面,传统的单一材料已经不能满足实际需要。这些都促进了人们逐步摆脱过去单靠经验摸索的材料研究方法,而向着按预订性能设计新材料的研究方向发展^[1]。

自然界中存在许多天然的复合材料。例如,树木和竹子是纤维素和木质素的复合体,动物骨骼则由无机磷酸盐和蛋白质胶原复合而成。人类很早就接触和使用各种天然复合材料,并仿效自然界制作复合材料。

复合材料的历史一般可以分为两个阶段,即早期复合材料和现代复合材料。

1.2.1 早期复合材料

早期复合材料的历史较长,很多实例散见于现存的历史遗迹中。例如,6000多年前,我国陕西半坡人就懂得将草梗和泥筑墙;而我国世界闻名的传统工艺品——漆器就是由麻纤维和土漆复合而成的,至今已有4000多年的历史。在《圣经》中也多次记载了几千年前以色列人用稻草梗和泥土制作复合材料的故事。

1.2.2 现代复合材料

现代复合材料只有 70 多年的发展历史,它的主要特征是基体采用合成材料。现代复合材料的制作成功可追溯到 1942 年。第二次世界大战中,玻璃纤维增强聚酯树脂复合材料被美国空军用于制造飞机构件。

1. 复合材料发展第一阶段

材料科学家们认为,就世界范围而论,从 1940 年到 1960 年,这 20 年是玻璃纤维增强塑料(简记 GFRP,俗称玻璃钢)时代。这种复合材料中玻璃纤维的用量为 30%~60%,所用基体材料主要有不饱和聚酯树脂、环氧树脂和酚醛树脂。玻璃钢的比强度(拉伸强度/密度)比钢还要高,而且耐腐蚀性能好。这一阶段称为复合材料发展的第一阶段。

2. 复合材料发展第二阶段

从 1960 年到 1980 年,这 20 年是先进复合材料的发展时期,1960 年到 1965 年英国研制出碳纤维,1971 年美国杜邦公司开发出 Kevlar-49,1975 年先进复合材料“碳纤维增强环氧树脂复合材料及 Kevlar 纤维增强环氧树脂复合材料”已用于制造飞机、火箭的主承力件。同期还开发了硼纤维和芳纶纤维。碳纤维、硼纤维和芳纶纤维均具有比玻璃纤维高得多的弹性模量和更低的密度,被称为高级纤维。此外,玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂的耐热性能较差,当温度大于 60℃时,其力学性能开始下降,当温度为 90℃时,其力学性能保留率仅为 60%。用碳纤维、硼纤维和芳纶纤维增强塑料基复合材料(CFRP、BFRP 和 KFRP)的最高使用温度长期可达 150℃以上,它们兼具高比刚度和高比强度特性。这一阶段称为复合材料发展的第二阶段。

3. 复合材料发展第三阶段

1980 年到 1990 年是纤维增强金属基、陶瓷基复合材料的时代。用金属(铝、镁、钛、金属间化合物)做基体的复合材料,使用温度范围是 175~900℃;用陶瓷(碳化硅、氮化硅、碳等)做基体的复合材料,使用温度范围是 1 000~2 000℃。除开发了耐热性能高的氧化铝纤维和碳化硅纤维外,还开发了各种晶须(如氧化铝晶须和碳化硅晶须),使现代复合材料的性能向耐热、高韧性和多功能方向发展。这一阶段称为复合材料发展的第三阶段。

4. 复合材料发展第四阶段

1990 年以后则被认为是复合材料发展的第四阶段,主要发展多功能复合材料,如功能梯度复合材料、机敏复合材料和智能复合材料等^[2]。

(1) 功能梯度复合材料是以先进的材料设计为依据,采用先进的材料复合技术,通过控制构成材料的要素(组成、结构等)由一侧向另一侧呈连续梯度变化,使其内部界面消失,从而获得材料的性质和功能相应于组成和结构的变化而呈现梯度变化的非均质材料。其制备方法有相分布控制和粒子排列技术两大类,包括物理真空镀膜、化学相沉积、粒子排列烧结、等离子喷镀、薄膜合成和自蔓延高温合成等方法。梯度复合材料在核能、电子、光学、化学、电磁学、生物医学乃至日常生活领域都有一定的应用前景。

由于这种材料性能在空间位置的梯度分布规律与材料使用中环境条件对材料性能的要求相适应,因此由它所制成的器件或结构具有最优的环境匹配性,它也被称为最先进的复合材料。

(2)机敏复合(smart composite)材料是现代复合材料发展的最新成果,机敏复合材料能感知环境变化,并通过改变自身一个或多个性能参数对环境变化及时作出响应,使之与变化后的环境相适应,它一般也称为机敏材料或机敏结构。机敏材料具有自诊断、自适应和自愈合功能,因此它必然是感知材料和执行材料的复合。例如,具有自诊断功能的机敏复合材料是把光导纤维与增强材料一同与基体复合,每根光导纤维均接于独立的光源和检测系统。当复合材料的某处发生应力集中或破坏时,该处的光导纤维即发生相应的应变或断裂,从而可据此诊断出该处的状态。例如,能对振动产生自适应阻尼的机敏复合材料是由压电材料和形状记忆材料与高聚物复合在一起的。当压电材料感知振动时,信号启动外接电路,形状记忆合金产生形变,从而改变复合材料的固有振动模态而减振。机敏复合材料已用于主动检测振动与噪声,主动探测复合材料构件的损伤,根据环境变化主动改变构件几何尺寸等,也可用于控制树脂基复合材料自身的固化过程。

(3)智能复合(intelligent composite)材料是机敏复合材料的高级形式。机敏复合材料对环境能作出线性反应,而智能复合材料则根据环境条件的变化程度非线性地使材料与之适应以达到最佳效果。也就是说,其在机敏复合材料自诊断、自适应和自愈合功能的基础上,增加了自决策、自修补的功能,体现了具有智能的高级形式。但有的学者对两者并不严格区分,而将它们统称为智能材料。智能复合材料和系统也可简称为智能材料和系统。显然,智能材料必然是复合材料,而不可能是传统的单一材料。已在研究的智能材料和系统有自诊断断裂的飞机机翼,自愈合裂纹的混凝土,控制湍流和噪声的机械蒙皮、人工肌肉和皮肤等。智能材料在航空、航天、舰艇、汽车、建筑、机器人、仿生和医药领域已显示出潜在的应用前景。随着复合工艺、集成化和微细加工技术的发展,将会有更多实用的智能材料出现^[1]。

5. 复合材料发展第五阶段

进入 21 世纪以来,一种新兴复合材料的大量研究与不断广泛应用使得第五代复合材料时代到来。纳米复合材料是以树脂、橡胶、陶瓷和金属等基体为连续相,以纳米尺寸的金属、半导体、刚性粒子和其他无机粒子、纤维、纳米碳管等改性剂为分散相,通过适当的制备方法将改性剂均匀地分散于基体材料中,形成一相含有纳米尺寸材料的复合体系,这一体系材料称为纳米复合材料。分散相的纳米小尺寸效应、大的比表面积、强界面结合效应和客观量子隧道效应等特性使纳米复合材料具有一般工程材料所不具备的优异性能。因此,纳米复合材料是一种全新的高新技术材料,具有极其广阔的应用前景和巨大的商业开发价值,也是 21 世纪最富有发展前景的新材料之一。特别是树脂基和橡胶基纳米复合材料已从实验室走进实践领域,也是目前可以实现的纳米材料技术之一,各国都给予高度的重视^[3]。

1.3 复合材料的定义和分类

1.3.1 复合材料的定义

由于现代复合材料的发展仅有几十年的历史,复合材料的理论尚不成熟,目前仍在不断发展中。想用几句话对复合材料下个确切的定义,还缺乏必要的理论根据,所以各国对复合材料的定义和解释不完全相同。

一般而言,复合材料的定义主要有以下几种。

1. 广义的定义(Janitz)

“理论上任何非纯粹的,含有多于一种组分的物体都可以归入复合材料之类。”

这种定义的不足之处在于仅以组分的数目为基础来区分复合材料,没有明确说明它的特性和组成规律,不能把真正的复合材料与其他多相混合材料严格地区别开来。如天然物质木材、贝壳与人造粉末冶金制品以及填充粉末的塑料、电木等,也看成了复合材料。

2. 严格定义(Kelly)

“复合材料的结合能保留原材料各自的特性。在强度或绝热阻抗以及某些其他所需要的性能方面,复合以后能比其原组分中任何一种优越,甚至根本不同。”

这种严格定义使复合材料难于制造。

在此基础上,又做了进一步归纳,提出了更符合要求且足够精确的定义:

“复合材料是不同于合金的一种合成材料,在这种材料中每一种组分都保留着它们各自的特性,构成复合材料时仅取它们的优点而避开其缺点,以便得到一种改善了的材料。”

3. 国际标准化组织定义

“由两种或两种以上物理和化学性质不同的材料组合而成的一种多相固体材料。”

实际上,复合材料没有统一的或称为标准的定义,按照通常的理解,可将复合材料定义为:“复合材料是由两种或两种以上异质、异形、异性的原材料通过某种工艺组合而成的一种新的材料。它既保留了原组分材料的主要特性,又通过复合效应获得了原组分所不具备的新性能。”

不管复合材料的定义如何,复合材料显然是一种多相材料,它包括基体相和增强相。基体相是一种连续相材料,它把改善性能的增强相材料固结成一体,并起传递应力的作用;增强相一般为分散相,主要起承受应力和显示功能的作用,这两项最终以复合的固相材料出现。复合材料既能保持原组成材料的重要特性,又可通过复合效应使各组分的性能相互补充,获得原组分不具备的许多优良性能。上述定义的复合材料可以是一个连续物理相与一个分散相的复合,也可以是两个或多个连续相与一个或多个分散相在两个连续相中复合的材料。

以上对复合材料定义的讨论说明:第一,复合材料的理论尚不成熟,不能下确切的定义;第二,复合材料不同于混合物及合金。

值得说明的是,由于复合材料的定义不十分确切,使复合材料与其他材料的区别和界限不十分明确。复合材料与复合结构、复合制品之间的混淆更为严重,所以各国学者都在研究总结现代复合材料的基础上,探讨有关复合材料的定义。

一般认为,定义复合材料需满足以下条件。

(1)复合材料必须是人造的,是人们根据需要设计制造的材料。

(2)复合材料必须由两种或两种以上化学、物理性质不同的材料组成,并有明显的界面隔开各组元。

(3)复合材料由各组成材料以所设计的形式、比例、分布组合而成。

(4)复合材料应增加任何单独组成材料所不能达到的性能,如双金属片,人们称之为“综合作用原理”。

可以看出,一般材料的简单混合与复合材料的本质区别主要体现在两个方面:一是复合材料不仅保留了原组分材料的特点,而且通过各组分的相互补充和关联可以获得原组分所没有的新的优越性能;二是复合材料的可设计性,如结构复合材料不仅可根据材料在使用中受力的要求进行组元选材设计,更重要的是还可以通过调整增强体的比例、分布、排列和取向等因素,进行复合结构设计。

1.3.2 复合材料的分类

复合材料的分类方法很多,常见的分类方法有以下几种。

1. 按增强材料的形态分类

(1)连续纤维增强复合材料:包括单向纤维(一维)、无纬布叠层、二维织物层合、多向编织复合材料和混杂复合材料。

(2)短纤维增强复合材料:晶须、短切纤维无规则地分散在基体材料中制成的复合材料。

(3)颗粒增强复合材料:可分为弥散增强复合材料(颗粒等效直径为 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$, 粒子间距为 $0.01\sim 0.3\ \mu\text{m}$)和粒子增强复合材料(颗粒等效直径为 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$, 粒子间距为 $1\sim 25\ \mu\text{m}$)。

(4)薄片增强复合材料:增强体是长与宽尺寸相近的薄片,以平面二维为增强材料与基体复合而成的复合材料。

2. 按增强纤维种类分类

(1)玻璃纤维复合材料。

(2)碳纤维复合材料。

(3)有机纤维(如芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、高强度聚烯烃纤维等)复合材料。

(4)金属纤维(如钨纤维、不锈钢丝等)复合材料。

(5)陶瓷纤维(如氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等)复合材料。

此外,用两种或两种以上纤维增强同一基体制成的复合材料称为混杂复合材料(hybrid composite materials)。混杂复合材料可以看成是两种或多种单一纤维复合材料的相互复合,即复合材料的“复合材料”。

3. 按基体材料分类

(1)聚合物基复合材料:以有机聚合物(主要为热固性树脂、热塑性树脂及橡胶)为基体制成的复合材料。

(2)金属基复合材料:以金属为基体制成的复合材料,如铝基复合材料、钛基复合材料和铜基复合材料等。

(3)无机非金属基复合材料:以陶瓷材料(包括玻璃、水泥和碳)为基体制成的复合材料。

4. 按材料使用功能分类

(1)结构复合材料:主要是作为承力结构使用的复合材料,它基本上是由能承受载荷的增强体组元与能连接增强体成为整体承载同时又起分配与传递载荷作用的基体组元构成。

(2)功能复合材料:具有某种特殊的物理或化学特性,如声、光、电、热、磁、耐腐蚀、零膨胀、阻尼、摩擦或换能等。

此外,还有同质复合材料和异质复合材料。增强材料和基体材料属于同种物质的复合材料为同质复合材料,如碳/碳复合材料,否则称为异质复合材料,本书提及的复合材料多属同质复合材料。

5. 按复合性质分类

(1)合体(物理)复合材料:在复合后,原材料的性质、形态、含量大体上没有变化。

(2)生成(化学)复合材料:在复合后,原材料的性质、形态、含量发生显著的变化,在复合过程中形成多相结构。目前,人造复合材料还很少,如定向结晶的硬质合金。

1.4 复合材料性能特点

1.4.1 复合材料特性

1. 复合效果

如上所述,复合材料应具备任何单独组分材料所不能达到的性能,这种效应即称为复合效果。例如作为恒温器内元件的双金属片,这种金属片由黄铜片和相同尺寸的铁片组成,如果这两种金属片在分离状态下同时受热,则黄铜片较大的膨胀迫使铁片弯曲,而铁片的弯曲又迫使黄铜片发生同样的弯曲,利用这种弯曲就可以起到通/断开关的作用,以控制温度。再如碳纤维增强树脂复合材料集高强度、高模量和良好的塑性于一体,是单独的树脂和碳纤维所不具备的。

2. 可设计性

材料设计是指在材料科学的理论和已有经验的基础上,按预定性能要求,确定材料的组分和结构,并预测达到预定性能要求应选择的工艺手段和工艺参数。通过改变材料的组分、结构、工艺方法和工艺参数来调节材料的性能,就是材料性能的可设计性。显而易见,复合材料包含诸多影响最终性能的、可调节的因素,这使得复合材料的性能具有可设计性。

复合材料设计的首要步骤是选择构成复合材料的基本组分(增强材料和基体),这一步骤可简称为选材。它包括确定增强材料和基体的种类(即确定复合体系),并根据复合体系初步确定增强材料在复合材料中的体积分数(即各组分之间的体积比例)。选材的目的是根据复合材料中各组分的职能和所需承担的载荷及载荷分布情况以及具体使用条件下的各种性能来确定复合材料体系。

铺层设计是根据受力要求和刚度(变形)要求,通过承受指定载荷下各层应力分布、强度与变形来确定某种铺叠次序。除颗粒增强复合材料外,定向的晶须和长纤维复合材料的力学及物理性质是非均质和各向异性的,与可视为均质的和各向同性的传统材料有显著不同,这是复合材料可以进行铺层设计的主要依据。复合材料可以根据结构中各部分工作环境及载荷类型与大小,分别选用和配置不同的增强材料和基体。材料性能梯度变化的思想使复合材料优化设计更臻完善。传统材料只能选择现有的牌号和规则,在这一点上,复合材料将赋予结构设计者更大的自由度,也为力学工作者提供了更广阔的施展才华的空间。

3. 材料与构件制造的一致性

确定复合材料组分(增强材料和基体)和配比(即相对体积含量)后,根据铺层设计的要求对其进行排列和配置,经复合(即组合或制造)以后,就可以得到复合材料的构件。传统材料构件需先选用以板、块、棒、管和型材等形式供应的材料,再将这些材料经各种加工制成构件。与此显著不同的是,复合材料与复合材料构件是同时成型的,即在采用某种方法把增强材料掺入基体形成复合材料的同时,通常也就形成了复合材料的构件,这称为复合材料与构件制造的一致性。制造复合材料与制造构件往往是同步的。根据构件形状设计模具,再根据铺层设计来铺设增强材料,使基体材料与增强材料组合、固化后获得复合材料构件,这种制造过程称为一次成型。构件的连接(螺接、铆接、焊接、黏结等)、机械切削加工及坯件的进一步塑性变形(主要是金属基复合材料的挤制、轧制和滚压)称为复合材料的后加工,多数复合材料不必经过后加工。一次成型后,复合材料构件即可供直接使用的成型方法称为净成型。

1.4.2 复合材料的性能特点

复合材料由多种组分材料组成,许多性能优于单一组分材料。为了便于读者尽快地了解复合材料的优异性能,将复合材料的性能特点简述如下。

1. 轻质高强

普通碳钢的密度为 7.8 g/cm^3 。玻璃纤维增强树脂基复合材料的密度为 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$, 只有普通碳钢的 $1/5 \sim 1/4$, 比铝合金还要轻 $1/3$ 左右, 而力学强度都能超过普通碳钢的水平。若按比强度(强度与密度的比值)计算, 玻璃纤维增强树脂基复合材料不仅大大超过碳钢, 而且可以超过某些特殊合金钢。碳纤维复合材料、有机纤维复合材料具有比玻璃纤维复合材料更低的密度和更高的强度, 因此具有更高的比强度和比模量(弹性模量与密度的比值)。

2. 耐化学腐蚀

很多种复合材料都能耐酸碱腐蚀, 如玻璃纤维增强酚醛树脂复合材料, 在含氯离子的酸性介质中能长期使用, 可用来制造耐强酸、盐、酯和某些溶剂的化工管道、泵、阀、容器、搅拌器等设备, 如用耐碱玻璃纤维或碳纤维与树脂基体复合, 还能在强碱介质中使用。

3. 抗疲劳性能好

疲劳破坏是材料在变载荷作用下, 由于裂缝的形成和扩展而形成的低应力破坏。金属材料的疲劳破坏是由内向外突然发展的, 事前没有任何预兆; 而纤维复合材料中纤维与基体的界面能阻止裂纹扩展, 因此其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始, 逐渐扩展到结合面上, 破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳极限是其拉伸强度的 $40\% \sim 50\%$, 而碳纤维聚酯树脂复合材料则达 $70\% \sim 80\%$ 。此外, 纤维复合材料的抗声振疲劳也很好。

4. 减振性能好

结构的自振频率除与结构本身形状有关外, 还与材料比模量的平方根成正比。高的自振频率避免了工作状态下共振引起的早期破坏。同时, 复合材料中纤维与基体界面具有吸振能力, 因此其振动阻尼很高。根据对相同形状和尺寸的梁进行实验可知, 轻金属合金梁需 9 s 才能停止振动, 碳纤维复合材料只需 2.5 s 就静止了。

5. 减摩耐磨自润滑性能好

许多高分子材料的分子链间由范德华力或氢键相连, 相互作用力较弱, 容易产生相对运动, 因此高分子材料大都具有极低的摩擦系数, 且静摩擦系数远小于或相当于动摩擦系数, 自润滑性能好。采用填充改性剂对工程塑料基材进行增强、复合、共混, 可以有效地改善工程塑料的减摩耐磨性能。在热塑性塑料中掺入少量短切碳纤维可提高其耐磨性, 其增加的倍数为聚氯乙烯本身的 3.8 倍, 聚四氟乙烯本身的 3 倍, 聚丙烯本身的 2.5 倍, 聚酰胺本身的 1.2 倍, 聚酯本身的 2 倍。

由于常规微米级颗粒脱落滞留在摩擦界面后, 容易造成严重的磨料磨损, 改用纳米颗粒是这类复合材料的一个发展方向。纳米分散技术的发展, 能保证纳米粒子作用的发挥, 阻止高分子材料层状脱黏磨损。此外, 在材料表面磨损时脱落的纳米填料因具有很强的表面活性, 而易于与对偶面结合形成细密的薄层, 这些因素均有利于减缓复合材料的磨损。

6. 绝缘、导电和导热性好

玻璃纤维增强塑料是一种优良的电气绝缘材料,用于制造仪表、电机与电器中的绝缘零部件。这种材料还不受电磁作用,不反射无线电波,微波透过性良好,还具有耐烧蚀性、耐辐照性,可用于制造飞机、导弹和地面雷达罩。金属基复合材料具有良好的导电和导热性能,可以使局部的高温热源和集中电荷很快扩散消失,有利于解决热气流冲击和雷击问题。

7. 耐热性好

碳纤维增强树脂复合材料的耐热性明显优于树脂基体,而金属基复合材料在耐热性方面优越性更突出。碳化硅纤维、氧化铝纤维与陶瓷复合,在空气中能耐 $1\,200\sim 1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温,要比所有超高温合金的耐热性高出 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,用于柴油发动机,可取消原来的散热器、水泵等冷却系统,减轻重量约 100 kg ;用于汽车发动机,使用温度可高达 $1\,370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献

- [1] 胡保全,牛晋川. 先进复合材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 1-7.
- [2] 尹洪峰,任耘,罗发. 复合材料及其应用 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003: 1-2.
- [3] 车剑飞,黄洁雯,杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 3-6.

第2章 复合材料增强体

一般而言,分布在基体内且不连续的组分称为复合材料的增强材料(reinforcement),也称为增强体、增强相、增强剂等。在不同基体材料中加入性能不同的增强材料,可以获得性能不同的复合材料。通常,增强材料是复合材料中起增加强度、改善性能作用的组分,因而在复合材料开发和应用快速发展的同时,增强材料的开发也非常重要。

按几何形状,复合材料中的增强材料可划分为颗粒状(零维)、纤维状(一维)、薄片状(二维)和由纤维编织的三维立体结构。按属性可划分为无机增强材料和有机增强材料。无机增强材料分为玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维、金属纤维(如不锈钢纤维)等;有机增强材料分为芳纶纤维、尼龙纤维和聚乙烯纤维等^[1,2]。

2.1 玻璃纤维

玻璃纤维(glass fiber)是由含有各种金属氧化物的硅酸盐类,经熔化后以极快的速度拉丝而成。由于它很细,因而除具备普通块状玻璃的一些性质外,还具有一些新的特点,如无脆性,质地柔软,有弹性,可并股、加捻、纺织成各种玻璃布、玻璃带等织物。其制造方法主要有坩埚拉丝法(玻璃球法)和池窑拉丝法(直接熔融法)^[1]。

2.1.1 玻璃纤维的分类

玻璃纤维的分类方法很多。一般从玻璃原料成分、单丝直径、纤维外观及纤维特性等方面进行分类。

1. 按玻璃原料成分分类

这种分类方法主要用于连续玻璃纤维的分类,一般以不同的含碱量来区分。

(1)无碱玻璃纤维(通称E玻璃纤维):以钙铝硼硅酸盐组成的玻璃纤维,这种纤维强度较高,耐热性能优良,能抗大气侵蚀,化学稳定性好(但不耐酸),最大的特点是电性能好,因此也把它称作电气玻璃。国内外大都使用这种E玻璃纤维作为复合材料的原材料。目前,国内规定其碱金属氧化物含量不大于0.5%,国外一般为1%左右。

(2)中碱玻璃纤维:碱金属氧化物含量在11.5%~12.5%。国外没有这种玻璃纤维,它的主要特点是耐酸性好,但强度不如E玻璃纤维高。它主要用于耐腐蚀领域中,价格较便宜。

(3)有碱玻璃纤维(通称A玻璃纤维):有碱玻璃称A玻璃,类似于窗玻璃及玻璃瓶的钠钙玻璃。此种玻璃由于含碱量高,强度低,对潮气侵蚀极为敏感,因而很少作为增强

材料。

(4)特种玻璃纤维:如由纯镁铝硅三元组成的高强玻璃纤维,镁铝硅系高强高弹玻璃纤维,硅铝钙镁系耐化学介质腐蚀玻璃纤维,还有含铅纤维、高硅氧纤维、石英纤维等的玻璃纤维。

2. 按单丝直径分类

玻璃纤维单丝呈圆柱形,以其直径的不同可以分成如下几种(其直径以 μm 为单位)。

粗纤维—— $30\ \mu\text{m}$;初级纤维—— $20\ \mu\text{m}$;中级纤维—— $10\sim 20\ \mu\text{m}$;高级纤维—— $3\sim 10\ \mu\text{m}$ (亦称纺织纤维)。

对于单丝直径小于 $4\ \mu\text{m}$ 的玻璃纤维,称为超细纤维。

单丝直径不同,不仅使纤维的性能有差异,而且影响到纤维的生产工艺、产量和成本。一般直径 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 的纤维作为纺织制品使用, $10\sim 14\ \mu\text{m}$ 的纤维做无捻粗纱、无纺布、短切纤维毡等较为适宜。

3. 按纤维外观分类

根据纤维外观可分为连续纤维、短切纤维、空心玻璃纤维、玻璃粉及磨细纤维等。

4. 按纤维特性分类

根据纤维本身具有的性能可分为高强玻璃纤维、高模量玻璃纤维、耐高温玻璃纤维、耐碱玻璃纤维、耐酸玻璃纤维、普通玻璃纤维(指无碱及中碱玻璃纤维)。

2.1.2 玻璃纤维的组成

玻璃是由几种金属氧化物组成的硅酸盐类混合物,属于无定形粒子结构物质^[2]。

1. SiO_2

SiO_2 是玻璃的主要组分,其作用是在玻璃中形成基本骨架,而且有高的熔点。

2. 金属氧化物

金属氧化物如 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O (K_2O)、 BeO 、 B_2O_3 等,其作用如下。

(1)改善制备玻璃纤维的工艺条件(以降低玻璃纤维性能为代价),如降低熔点,减少组分的析晶倾向,使玻璃纤维有合适的黏度便于拉丝等。例如玻璃纤维中通常含有碱金属氧化物 Na_2O (K_2O),它可以降低玻璃的熔融温度和黏度,使玻璃液中的气泡易于排除,制备工艺简单,故被称为助熔氧化物,但会对纤维性能如耐水性、电性能等有不良影响。

(2)使玻璃纤维具有一定的特性,如果加入 BeO 使玻璃纤维的模量提高,但毒性大; B_2O_3 的加入可提高玻璃纤维的耐酸性,改善电性能,降低熔点、黏度,但模量和强度下降。

总之,玻璃纤维化学成分的制定,一方面要满足玻璃纤维物理和化学性能的要求;另一方面要满足制造工艺的要求,如合适的成型温度、硬化速度及黏度范围。

2.1.3 玻璃纤维的结构

玻璃纤维的拉伸强度比块状玻璃高许多倍,但研究证明,玻璃纤维的结构与玻璃相

同。到目前为止,比较能够反映实际情况的关于玻璃结构的假说是“微晶结构假说”和“网络结构假说”。

微晶结构假说认为,玻璃是由硅酸块或二氧化硅的“微晶子”组成,“微晶子”之间由硅酸块过冷溶液所填充。

网络结构假说认为,玻璃是由二氧化硅的四面体、铝氧三面体或硼氧三面体相互连成不规则三维网络,网络间的孔隙由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子所填充。二氧化硅四面体的三维网状结构是决定玻璃性能的基础,填充的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子称为网络改性物。

大量资料证明,玻璃结构是近似有序的。原因是玻璃结构中存在一定数量和大小比较有规则排列的区域,这种规则性是由一定数目的多面体遵循类似晶体结构的规则排列造成的。但是有序区域不是像晶体结构那样有严格的周期性,微观上是不均匀的,宏观上却又是均匀的,反映到玻璃的性能上是各向同性的。图 2-1 是硅酸钠盐玻璃纤维结构示意图^[3]。

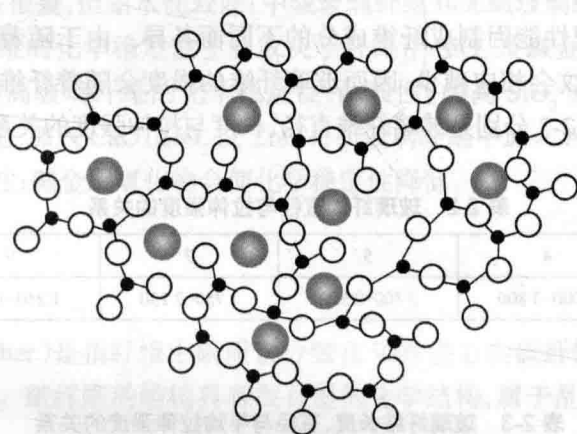


图 2-1 硅酸钠盐玻璃纤维结构示意图

2.1.4 玻璃纤维的性能

1. 物理性能

1) 玻璃纤维的外观和密度

玻璃纤维的密度与其他纤维的比较见表 2-1。长玻璃纤维的密度比一般天然纤维、有机纤维的密度都高。

表 2-1 各种纤维的密度

纤维种类	密度/(g/cm^3)
羊毛	1.08~1.33
蚕丝	1.30~1.45
棉花	1.50~1.60
人造丝	1.50~1.60

续表

纤维种类	密度 /(g/cm ³)
Kevlar-49	1.4
尼龙	1.14
碳纤维	1.4
石墨纤维	2.0
玻璃纤维(无碱)	2.6~2.7
玻璃纤维(有碱)	2.4~2.6

其外观呈表面光滑的圆柱体,横截面几乎都是完整的圆形。这样有利于提高玻璃纤维的堆密度,从而增加玻璃钢制品中的玻璃含量。

2)各项物理性能

玻璃纤维的物理性能因制成纤维成分的不同而各异。由于随着纤维直径和长度的减小,纤维中的微裂纹会相应减少,因而玻璃纤维的强度会随着纤维直径和长度的增加而减小。表 2-2 和表 2-3 分别是玻璃纤维直径、长度与拉伸强度的关系。

表 2-2 玻璃纤维直径与拉伸强度的关系

玻璃纤维直径 /μm	4	5	7	9	11
拉伸强度 /MPa	3 000~3 800	2 400~2 900	1 750~2 150	1 250~1 700	1 050~1 250

表 2-3 玻璃纤维长度、直径与平均拉伸强度的关系

玻璃纤维长度 /mm	玻璃纤维直径 /μm	平均拉伸强度 /MPa
5	13.0	1 500
20	12.5	1 210
90	12.7	360
1 560	13.0	720

化学组成对强度也有很大的影响。无碱玻璃纤维比有碱玻璃纤维的拉伸强度高 20%。对于有碱玻璃纤维,含碱量越高,强度越低。

玻璃纤维的弹性模量虽比一般金属的弹性模量低得多,但比其他人造纤维高 5~8 倍。影响玻璃纤维弹性模量的主要因素是组成纤维的化学成分。经实验证明,玻璃纤维中添加 BeO、MgO 能提高其弹性模量。

玻璃纤维是完全不燃烧的纤维,所以可以作为电气绝缘材料和防火材料。其耐热性较高,软化点为 550~580 ℃,热膨胀系数为 $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,玻璃的导热系数为 0.7~1.3 W/(m·K),但拉制成玻璃纤维后,其导热系数只有 0.034 W/(m·K)。当玻璃纤维受潮时,导热系数

增大,隔热性能降低。

作为电绝缘材料,常常使用无碱玻璃纤维。玻璃中最易移动的是碱金属离子 Na^+ 、 K^+ , 因此有碱玻璃的体积电阻率比无碱玻璃小得多。玻璃结构中的离子只有在高温下才开始移动。

单独使用玻璃纤维,击穿电压与等厚的空气层击穿电压相等。玻璃介电损失的变化与绝缘电阻变化相似。石英玻璃和无碱玻璃的介电损失非常小,而有碱玻璃的介电损失最大。在玻璃纤维组成中,加入大量的氧化铁、氧化铝、氧化铜、氧化铋或氧化钒,会使纤维具有半导体性能。在玻璃纤维上涂敷金属或石墨,能获得导电纤维^[1,3]。

2. 化学性能

玻璃纤维的耐化学药品性决定其容器往往用来盛装化学药品,同样除去浓碱、浓磷酸和氢氟酸外,玻璃纤维几乎耐所有的无机和有机化学药品。有碱纤维对酸的稳定性较高,无碱纤维的耐酸性很差,但耐水性较好;中碱玻璃纤维和无碱玻璃纤维耐弱碱液侵蚀的性能接近。玻璃纤维的化学稳定性主要取决于纤维中 SiO_2 及碱金属氧化物的含量。增加 SiO_2 的含量能提高玻璃纤维的化学稳定性、耐酸性(提高 SiO_2 或 Al_2O_3 或 ZrO_2 及 TiO_2 的含量)及耐碱性(加入 CaO 、 ZrO_2 及 ZnO);而玻璃纤维中加入 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等氧化物可提高其耐水性;碱金属氧化物会使化学稳定性降低。

2.2 碳纤维

碳纤维(carbon fiber)是指纤维中碳质量分数在 95% 左右的碳纤维和碳质量分数在 99% 左右的石墨纤维。碳纤维的结构具有类石墨的化学结构,属于乱层石墨结构(如图 2-2 所示^[1])。

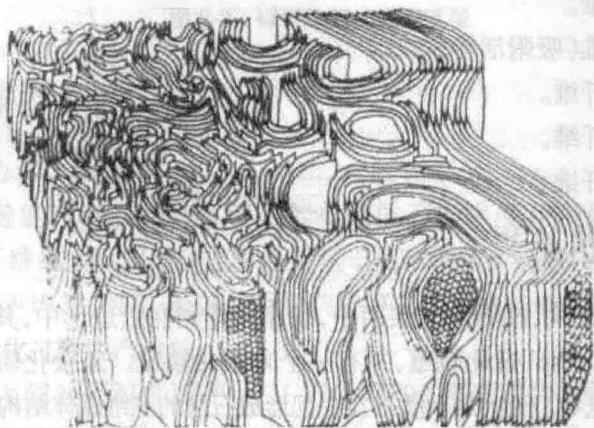


图 2-2 碳纤维的三维结构示意图

碳纤维制造工艺分为有机先驱体纤维法和气相生长法。有机先驱体纤维法制得的碳纤维是由有机纤维经高温固相反应转变而成,应用的有机纤维主要有聚丙烯腈(PAN)

纤维、人造丝和沥青纤维等,目前世界各国发展的主要是 PAN 碳纤维和沥青碳纤维。工业上生产石墨纤维是与生产碳纤维同步进行的,但需要再经高温($2\,000\sim 3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)热处理,使乱层类石墨结构的碳纤维变成高均匀、高取向度结晶的石墨纤维。气相生长法制得的碳纤维称为气相生长碳纤维。

2.2.1 碳纤维的分类

当前国内外生产的碳纤维种类很多,一般可以根据原丝的类型、碳纤维的性能和用途进行分类。

1. 根据碳纤维的性能分类

(1) 高性能碳纤维(HP)。高性能碳纤维包括中强型、高强型、超高强型、中模型、高模型和超高模型。拉伸强度高于 $2\,500\text{ MPa}$, 拉伸模量大于 220 GPa 。

(2) 通用型碳纤维(GP)。这类碳纤维有耐火纤维、碳质纤维、石墨纤维等。拉伸强度小于 $1\,000\text{ MPa}$, 拉伸模量小于 100 GPa 。

2. 根据原丝类型分类

(1) 聚丙烯腈基纤维。

(2) 黏胶基碳纤维。

(3) 沥青基碳纤维。

(4) 木质素纤维基碳纤维。

(5) 其他有机纤维基(各种天然纤维、再生纤维、缩合多环芳香族合成纤维)碳纤维。

3. 根据碳纤维功能分类

(1) 受力结构用碳纤维。

(2) 耐焰碳纤维。

(3) 活性炭纤维(吸附活性)。

(4) 导电用碳纤维。

(5) 润滑用碳纤维。

(6) 耐磨用碳纤维。

2.2.2 碳纤维的结构

石墨具有层状结构,在石墨的层面中,碳原子排列在六边形中,其中每个碳原子与三个附近的碳原子形成 sp^2 杂化轨道,并有一个未杂化轨道。未杂化轨道使石墨在平行基面上产生高导热和电导。这些层面叠加在一起形成石墨的三维晶体结构,层间距为 0.334 nm 。层间的结合是通过范德华力,这赋予它较高的各向异性结构。弹性模量有 $E_{\text{C11}} = 1\,060\text{ GPa}$, $E_{\text{C33}} = 36.5\text{ GPa}$, $E_{\text{C44}} = 4\text{ GPa}$, 其中 E_{C11} 是载荷平行于基面, E_{C33} 是载荷垂直于基面, E_{C44} 是基面的剪切载荷。石墨平面可绕轴旋转,这样三维晶体石墨的 ABAB 堆砌顺序将失去,这会产生众所周知的螺旋层碳的二维晶体结构。螺旋层碳中的石墨层间距大

于石墨。

从 PAN 制备的高模量碳纤维是以石墨层面的优先取向平行于纤维轴的方式组成的螺旋层晶体。晶体由两个参数确定,称为宽度(平行于纤维轴)和高度(垂直于纤维轴),纤维的模量强烈依赖于层面取向程度。取向程度随纤维制备工艺中热处理温度和拉伸程度的增加而增加。取向碳纤维的另一个结构特征是晶体间存在 15%~20% 的孔。微孔呈长条状,并平行于纤维轴方向。用小角度 X 射线衍射测得微孔直径为 1~2 nm,长度至少 20~30 nm。孔的存在以及螺旋层碳的更大层分离使碳纤维密度比石墨理论密度小。

X 射线衍射和电子衍射研究结果表明,纤维有微细纤维的分支结构,基本结构单元是 6 μm 宽、数微米长的带状层面,几个带组合在一起形成微纤,微纤取向高度平行于纤维轴,并分支形成直径为 1~2 μm 的长孔(如图 2-3 所示^[4])。

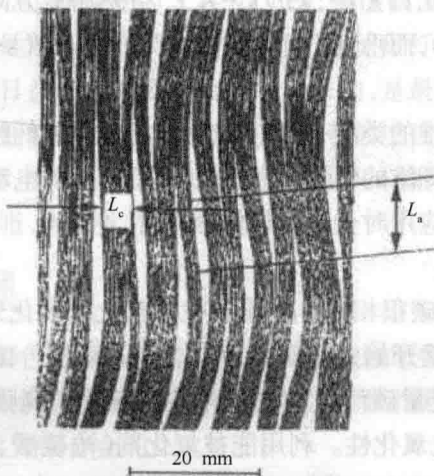


图 2-3 碳纤维结构微观模型

2.2.3 碳纤维的性能

1. 碳纤维的力学性能

通过 C—C 键能和密度的计算得到的单晶体石墨强度和模量分别为 180 GPa 和 1 000 GPa,而碳纤维的实际强度和模量远远低于此理论值。这是由于碳纤维内部的缺陷所引起的,如直径不均匀、微孔、裂缝、气孔、杂质等。这些缺陷来自两个方面:一是原丝中自有的,二是在碳化过程中产生的。

碳纤维的强度随处理温度而变,在 1 300~1 700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,强度出现最大值,超过 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 后处理,强度反而下降,这是因为纤维内部的缺陷增多、增大所造成的,这可通过测试不同长度纤维的拉伸强度得到证实。被测纤维越长,内部缺陷出现的概率越大,因而碳纤维的强度越低。在 1 300~1 700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内处理的碳纤维称高强度碳纤维,或称 II 型碳纤维。

碳纤维的模量随碳化过程处理温度的提高而提高,这是因为随碳化温度升高,结晶区长,结晶取向度提高。经 2 500 °C 高温处理后,称高模量碳纤维(或石墨纤维)——I 型碳纤维,其弹性模量可达 400~600 GPa,其断裂伸长率最低(约 0.5%)。

碳纤维的脆性很大,冲击性能差。碳纤维的拉伸破坏方式属于脆性断裂,即在拉断前没有明显塑性变形,这一点与玻璃纤维相似,只是弹性模量比玻璃纤维高,断裂伸长率低于玻璃纤维。

2. 碳纤维的物理性能

碳纤维的密度为 1.5~2.0 g/cm³,这除与原丝结构有关外,主要决定于碳化处理的温度。一般经过高温(3 000 °C)石墨化处理,密度可达 2.0 g/cm³。

碳纤维的热膨胀系数与其他类型纤维不同,它有各向异性的特点,平行于纤维方向是负值($-0.9 \times 10^{-6} \sim -0.72 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),而垂直于纤维方向是正值($22 \times 10^{-6} \sim 32 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)。

碳纤维的比热一般为 $7.12 \times 10^{-1} \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。导热率有方向性,平行于纤维轴方向导热率为 $0.04 \text{ cal}/(\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K})$,而垂直于纤维轴方向为 $0.02 \text{ cal}/(\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K})$,导热率随温度升高而下降。

碳纤维的比电阻与纤维的类型有关,在 25 °C 时,高模量纤维为 $775 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,高强度碳纤维为 $1\,500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。碳纤维的电动势为正值,而铝合金的电动势为负值。因此,当碳纤维复合材料与铝合金组合应用时会发生电化学腐蚀。

3. 碳纤维的化学性能

碳纤维的化学性能与碳很相似。它除能被强氧化剂氧化外,对一般酸碱是惰性的。在空气中,在 200~290 °C 就开始发生氧化反应,当温度高于 400 °C 时,则出现明显的氧化,生成 CO 和 CO₂。高模量碳纤维的抗氧化性显著优于高强度碳纤维。若用 30% 的 H₃PO₄ 处理,可提高它的抗氧化性。利用能被氧化剂(浓硫酸、浓硝酸、次氯酸、重铬酸)氧化的特性,将表面碳氧化成含氧基团,从而提高碳纤维的表面黏结性能。在不接触空气或氧化的气氛时,碳纤维具有突出的耐热性,与其他类型材料比较,当温度高于 1 500 °C 时,碳纤维的强度才开始下降,而其他材料包括 Al₂O₃ 晶须性能已大大下降。

碳纤维除了能被强氧化剂氧化外,一般的酸对它作用很小,它比玻璃纤维具有更好的耐腐蚀性。碳纤维不像玻璃纤维那样在潮湿空气中会发生水解反应,其耐水性比玻璃纤维好,故用它制备的复合材料具有好的耐水性及耐湿热老化特性。另外,碳纤维还有良好的耐低温性能,如在液氮温度下也不脆化。它还有耐油、抗放射、抗辐射、吸收有毒气体和减速中子等特性^[2,5]。

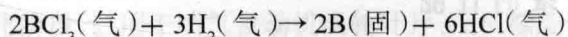
2.3 硼纤维

硼纤维(boron fiber)是一种将硼元素通过高温化学气相法沉积在钨丝表面制成的高性能增强纤维,具有很高的比强度和比模量,也是制造金属复合材料最早采用的高性能纤维。用硼/铝(B/Al)复合材料制成的航天飞机主舱框架强度高、刚性好,代替铝合金骨

架可降低质量 44%,取得了十分显著的效果,也有力地促进了硼纤维金属基复合材料的发展^[1]。

2.3.1 硼纤维的制备及性能

目前生产的硼纤维直径有 100 μm、140 μm、200 μm 三种。最通用的方法是将直径大约 10 μm 的钨丝加热,钨丝长度可达 3 000 m,然后将三氯化硼与氢气混合,通过化学反应在钨丝表面沉积 50~100 μm 厚的硼层。三氯化硼与氢气的化学反应如下:



反应温度约 1 150 °C,分解出的硼沉积在钨丝上,而 H₂ 与 Cl⁻ 作用形成 HCl 被去除。硼的沉积速度为数微米/秒,成纤速度为数米/分。

硼纤维具有很高的弹性模量和强度,但其性能受沉积条件和纤维直径的影响。硼纤维的密度为 2.4~2.65 g/cm³,拉伸强度为 3.2~5.2 GPa,弹性模量为 350~400 GPa。硼纤维具有耐高温和耐中子辐射性能。由于钨丝的密度大,因此硼纤维的密度也大。硼纤维是由于航空航天领域对材料日益严苛的要求而发展起来的,是最早应用于高级复合材料的增强体。良好的综合力学性能、成熟的制备工艺及显著的增强效应是硼纤维能成熟发展与重点应用的最本质因素,它不仅可以用纤维形式使用(硼纤维与尼龙或芳纶的编织罩),而且可以作为环氧树脂、铝和钛的增强体应用。

2.3.2 硼纤维的应用

硼纤维复合材料(主要包括硼纤维增强塑料和硼纤维增强金属)最初用于罗克韦尔国际公司的 B-1 轰炸机和格拉玛公司的 F-14 战斗机(水平尾翼)。B/Al 复合材料的韧性是铝合金的 3 倍,质量仅为铝合金的 2/3。

硼纤维与铝合金复合时一般带有 SiC 涂层,以避免硼纤维与铝、镁等基体之间产生有害的界面反应。硼纤维增强铝复合材料板材和型材通常采用扩散结合工艺制备。试制过 J-79、F-100 等多种发动机的风扇叶片、压气机叶和一些飞机(如 F-106、F-111)与卫星的构件。航天飞机上正式使用的 B/Al 管,长度为 600~2 280 mm,数量共 243 根,总质量为 150 kg。在这些应用中,取得了减重 22%~66% 的效果。

硼纤维增强钛时需经 B₄C 涂层,基体常用 Ti-6Al-4V 或 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al。硼纤维增强钛复合材料主要用于制作航空发动机压气机叶片和工作温度为 550~650 °C 的耐热零件。

硼纤维受其价格高的限制而未获得更广泛的应用^[2]。

2.4 碳化硅纤维

碳化硅(SiC)纤维是以碳和硅为主要组分的一种陶瓷纤维,这种纤维具有高比强度、高比模量、高温抗氧化性以及优异的耐烧蚀性、耐热冲击性和一些特殊功能。它主要用于

增强金属和陶瓷,制成耐高温的金属或陶瓷基复合材料。碳化硅纤维是典型的陶瓷纤维,按其形态可分为连续纤维、晶须和短切纤维;按其结构可分为单晶和多晶纤维;按其集束状态可分为单丝和束丝纤维。高性能复合材料用的碳化硅纤维包括 CVD 碳化硅纤维(即用化学气相沉积法制造的有芯、连续、多晶、单丝纤维)、前驱体碳化硅纤维(即用聚合物前驱体转化法制造的连续、多晶、束丝纤维)和碳化硅晶须(即用气—液—固法或稻壳焦化法制造的具有一定长径比的单晶纤维)^[1]。

2.4.1 碳化硅纤维的性能

1. 力学性能

以在日本碳公司进行中试生产的尼卡纶为代表,其主要性能见表 2-4,其强度与韧性接近于硼纤维^[5]。

表 2-4 尼卡纶的一般性质

纤维结构	SiC,非晶体
化学组成	Si,C,O
纤维直径	15 μm
束丝中的单丝数目	500 根 / 束
特数	200 g/100 mm
抗拉强度	2 800 MPa
杨氏模量	200 GPa
断裂延伸率	1.5%
密度	2.55 g/cm ³
比电阻	约 10 ³ Ω·cm
膨胀系数	1 × 10 ⁻⁶ ~2 × 10 ⁻⁶ /℃ (0~200 ℃)
比热	1.14 J/(g·℃)(300 ℃)
热导率	11.63 W/(m·K)轴向
比表面积	0.13 m ² /g
抗射线性能	中子照射无劣化现象

2. 热性能

碳化硅纤维具有优良的耐热性能,在 1 000 ℃以下,其力学性能基本上不变,可长期使用,只有当温度超过 1 300 ℃时,其性能才开始下降,具有非常好的耐高温性能。

3. 化学性能

碳化硅纤维具有良好的耐化学性能,在 80 ℃下耐强酸(HCl、H₂SO₄、HNO₃),用 30% NaOH 侵蚀 20 h 后,纤维仅失重 1%以下,力学性能仍不变,与金属在 1 000 ℃以下也不发生反应,而且有很好的浸润性,有益于金属复合。

4. 辐照和吸波性能

碳化硅纤维在通量为 3.2×10^{10} 中子/s 的快中子辐照 1.5 h 或以能量为 10^5 中子伏特、200 ns 的强脉冲 γ 射线照射下,碳化硅纤维强度均无明显降低。

2.4.2 碳化硅纤维的应用

由于碳化硅纤维具有耐高温、耐腐蚀、耐辐射的功能,是一种理想的耐热材料。CVD 法碳化硅纤维适用于聚合物基、金属基和陶瓷基复合材料的制备。其中,增强钛基复合材料的制品已进入实用化阶段,已用于喷气发动机涡轮叶片、飞机螺旋桨及涡轮机主动轴等。在军事上,用作大口径军用步枪金属基复合材料套筒、火箭推进剂传送系统、火箭发动机外壳、鱼雷壳体等。用碳化硅纤维编织成的双向和三向织物,已用于高温传送带、过滤材料,如汽车的废气过滤器等。

2.5 氧化铝纤维

氧化铝(包括莫来石)纤维是多晶陶瓷纤维,以 Al_2O_3 为主要成分,含有少量的 SiO_2 、 B_2O_3 或 Zr_2O_3 、 MgO 。这类纤维高温抗氧化性能优良,可应用在 1400°C 的高温场合,是近年来备受重视的无机纤维。它强度较高、热导率低,并且具有独特的电学性能和抗腐蚀等一系列特点。其原料是容易得到的金属氧化物粉末、无机盐或铝凝胶等,生产过程简单,设备要求不高,不需要惰性气体保护等,与其他高温陶瓷纤维相比,其性价比高,有很大的商业价值,是广泛应用于军用、民用复合材料的重要增强体。

2.5.1 氧化铝系列纤维的特性

典型的 Al_2O_3 系列纤维的基本性能列于表 2-5 中^[5]。

表 2-5 Al_2O_3 系陶瓷纤维的基本性能

牌号	直径/ μm	组成/ wt%	拉伸强度/ GPa	应变/ %	拉伸模量/ GPa	密度/ (g/cm^3)	长期使用 温度/ $^\circ\text{C}$
FP	15~25	Al_2O_3 99	1.4~2.1	0.29	350~390	3.95	1000~1100
PRD166	15~25	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 80 ZrO 20	2.2~2.4	0.40	285~420	—	1400
Altel	9~17	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 85 Si_2O_3 15	1.8~2.6	0.80	210~250	3.2~3.3	1250
Safil	3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 95 Si_2O_3 5	1.03	0.67	100	2.8	1000
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99	2.0		300	3.3	1000
Nextel 312	11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 62 SiO_2 24 B_2O_3 14	1.3~1.7	1.12	152	2.7	1200~1300

续表

牌号	直径 /μm	组成 /wt%	拉伸强度 /GPa	应变 /%	拉伸模量 /GPa	密度 /(g/cm ³)	长期使用 温度 /℃
AC02	10	α -Al ₂ O ₃ 70 SiO ₂ 29 B ₂ O ₃ 1	1.38	—	2 800	1.4	—
Nextel 440	—	α -Al ₂ O ₃ 70 SiO ₂ 28 B ₂ O ₃ 2	1.72	1.11	207~240	3.1	1 430
Nextel 480	10~12	α -Al ₂ O ₃ 60 SiO ₂ 40	1.90	0.86	220	3.05	—
Nextel 550	10~12	α -Al ₂ O ₃ 73 SiO ₂ 27	2.2	0.98	220	3.75	—
Nextel 720	12	α -Al ₂ O ₃ 85 SiO ₂ 15	2.1	0.81	260	3.4	—
Nextel 610	10~12	α -Al ₂ O ₃ 99 SiO ₂ 0.2~0.3	3.2	0.5	370	3.75	—

从表 2-5 中可以看出,氧化铝纤维的拉伸强度最高可达 3.2 GPa,拉伸模量达 420 GPa,长时间使用温度在 1 000 ℃以上。由于 Al₂O₃ 纤维中的成分都是高温下稳定的氧化物,故其高温抗氧化性好。其他元素的加入可以控制晶粒在高温下长大,保证高温下的力学性能。

Al₂O₃ 纤维由于制备方法不同,性能差异较大,主要原因是 Al₂O₃ 从中间过渡态向稳定的 α -Al₂O₃ 转变,转变温度为 1 000~1 100 ℃,在此温度下结构和密度的变化导致强度显著下降。添加 Si、B、Mg 可以控制这种转变并实现 Al₂O₃ 自发形核,有利于提高纤维的耐热性。

氧化铝系纤维主要用作增强材料和耐高温绝热材料,用于增强 Al、Ti、SiC 和其他氧化物陶瓷基体,纤维与基体之间有良好的相容性。氧化铝纤维增强金属基与陶瓷基复合材料可用作超声速飞机、火箭发动机喷管和垫圈材料。

2.5.2 氧化铝纤维的应用

氧化铝纤维可作为聚合物、金属和陶瓷的增强体。氧化铝纤维增强聚合物复合材料具有透波性、无色性等,有希望在电路板、电子器械、雷达罩和体育用品领域使用;氧化铝增强金属时,由于它与金属相容性好,可考虑使用成本较低的熔浸技术制造如飞机部件、汽车部件、电池、化学反应器等。氧化铝增强陶瓷距离工业应用还需进一步研究与开发。

2.6 芳纶纤维

聚合物的主链由芳香环和酰胺基构成,每个重复单元中酰胺基的氮原子和羰基均直

接与芳环中的碳原子相连接的聚合物称为芳香族聚酰胺树脂,由其纺成的纤维总称为芳香族聚酰胺纤维,简称芳纶纤维(KF)。

芳纶纤维有两大类:全芳族聚酰胺纤维和杂环芳族聚酰胺纤维。全芳族聚酰胺纤维主要包括聚对苯二甲酰对苯二甲胺纤维、聚对苯甲酰胺纤维、聚间苯二甲酰间苯二甲胺纤维、聚间苯甲酰胺纤维、共聚芳酰胺纤维等。杂环芳族聚酰胺纤维是指含有氮、氧、硫等杂原子的二胺与二酰氯缩聚而成的芳酰胺纤维。

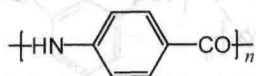
芳纶纤维的种类繁多,但是聚对苯二甲酰对苯二甲胺(PPTA)纤维作为复合材料的增强材料应用最多。例如美国杜邦公司的 Kevlar 系列、荷兰 AKZO 公司的 Twaron 系列、俄罗斯的 Terlon 纤维都是属于此类品种^[1,2]。

2.6.1 芳纶纤维的结构

芳纶纤维按分子结构可分为如下三种类型^[2]。

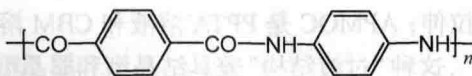
1. 对位芳香族聚酰胺纤维

(1) 聚对苯甲酰胺纤维 [Poly (P-benzamide)], 简称 PBA 纤维。其分子结构式为



由对氨基苯甲酰缩聚经纺丝而制得。

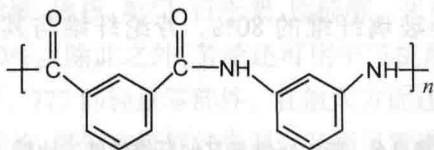
(2) 聚对苯二甲酰对苯二甲胺纤维 [Poly (P-Phenylene Terephthalamide)], 简称 PPTA 纤维。其分子结构式为



由对苯二甲酰氯与对苯二甲胺纤维缩聚经纺丝而制得。这一类纤维有 Kevlar、Kevlar-29、Kevlar-49、Twaron 和我国的芳纶 1414。这一类纤维是芳纶纤维的主要品种,也是复合材料重要的增强材料。

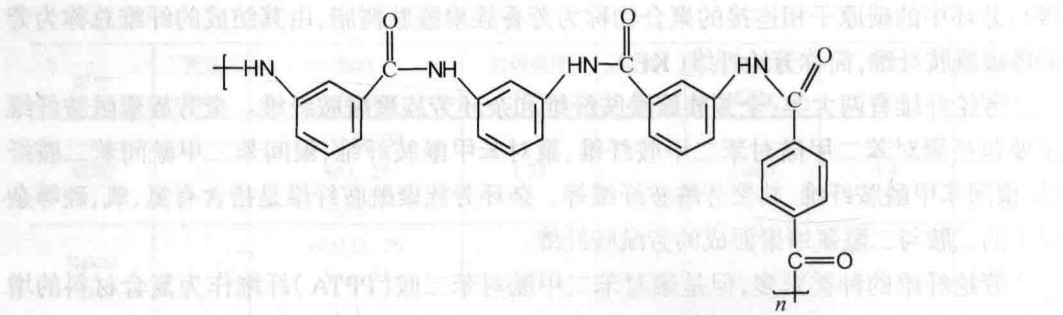
2. 间位芳香族聚酰胺纤维

(1) 聚间苯二甲酰间苯二甲胺纤维,其分子结构式为



由间苯二甲胺与间苯二甲酰氯缩聚经纺丝制成。这类纤维有 Nomex(美国杜邦公司)、Conox(日本帝人公司)和我国的芳纶 1313。

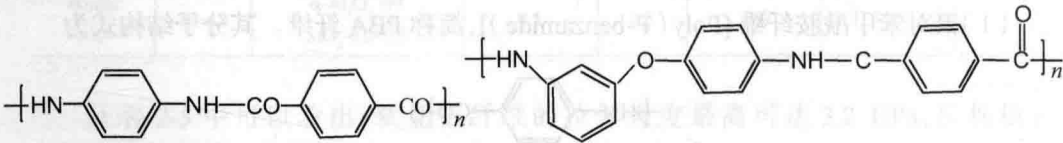
(2) 聚 N,N-间苯双-(间苯甲酰胺)对苯二甲酰胺纤维,其分子结构式为



由间胺基苯甲酸、间苯二胺及对苯二甲酸共缩聚经纺丝而成。这类纤维有 M3P(美国 Monsanto 公司),主要用作抗燃纤维及耐高温绝缘材料。

3. 芳香族聚酰胺共聚纤维

(1)对位芳香族聚酰胺共聚纤维是由对苯二甲酰氯与对苯二胺及第三单体 3,4'-二氨基二苯醚在 N,N'-二甲基乙酰胺等溶剂中低温缩聚而成。其分子结构式为



经共聚物溶剂中和后直接进行湿法纺丝和后处理,得到各种 Technora(日本帝人公司)产品。

(2)聚对芳香族聚酰胺苯咪唑(CBM)纤维属芳杂环共聚物,一般认为 CBM 是在原 PPTA 的基础上引入对亚苯基苯并咪唑类杂环二胺,经低温缩聚而成的三元共聚芳香胺体系,纺丝后再经高温热拉伸;APMOC 是 PPTA 溶液和 CBM 溶液以一定比例混合抽丝而得到的一种“过渡结构”,这种“过渡结构”兼具结晶型和非晶型分子的某些特征。通过纤维结构的改变和后处理工艺的调整,可得到一系列性能不同的 APMOC 纤维。

2.6.2 芳纶纤维的性能

1. 力学性能

芳纶纤维的特点是拉伸强度高,单丝强度可达 3 773 MPa; 254 mm 长的纤维束的拉伸强度为 2 744 MPa,大约为铝的 5 倍。芳纶纤维的冲击性能好,大约为石墨纤维的 6 倍,为硼纤维的 3 倍,为玻璃纤维的 80%。芳纶纤维与其他材料的性能比较见表 2-6^[5]。

表 2-6 芳纶纤维与其他纤维性能的比较

	芳纶纤维	尼龙纤维	聚酯纤维	石墨纤维	玻璃纤维	不锈钢丝
拉伸强度 /MPa	2 815	1 010	1 142	2 815	2 453	1 754
弹性模量 /GPa	126.5	5.6	14.1	225	70.4	204

续表

	芳纶纤维	尼龙纤维	聚酯纤维	石墨纤维	玻璃纤维	不锈钢丝
延伸率 /%	2.5	18.3	14.5	1.25	3.5	2.0
密度 / (g/cm ³)	1.44	1.14	1.38	1.75	2.55	7.83

芳纶纤维的弹性模量高,可达 $1.27 \times 10^5 \sim 1.577 \times 10^5$ MPa,比玻璃纤维高一倍,为碳纤维的 80%。芳纶纤维的断裂伸长在 3% 左右,接近玻璃纤维,高于其他纤维。用它与碳纤维混杂能大大提高纤维复合材料的冲击性能。

芳纶纤维的密度小,只有铝的一半,因此它具有高的比强度与比模量。

2. 热性能

芳纶具有良好的热稳定性和耐低温性,在高达 180 °C 的温度下,仍能很好地保持它的性能。由于芳纶不熔融也不助燃,短时间内暴露在 300 °C 以上,对强度几乎没有影响。在 -170 °C 的低温下也不会变脆,仍能保持其性能。其纵向膨胀系数在 0~100 °C 下,约为 $-2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; 在 100~200 °C 下,其纵向膨胀系数为 $-4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,横向膨胀系数为 $59 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

3. 化学性能

除强酸和强碱以外,芳纶几乎不受有机溶剂、油类的影响。芳纶的湿强度几乎与干强度相等。对饱和水蒸气的稳定性比其他有机纤维好。如 Kevlar-49 能耐各种有机溶剂的侵蚀,如丙酮、四氯化碳、二甲基甲酰胺及航空燃料等。

由于大量苯环存在,芳纶耐紫外线差。长期裸露在阳光下,芳纶强度损失很大,因此应加保护层,避光储藏。

2.6.3 芳纶纤维的应用

芳纶纤维作为复合材料的增强体形态有长丝、短纤维、浆粕、网类、织物、三维编织等,其长远目标是取代玻璃纤维和钢丝。除已应用于体育用品领域,如高尔夫球杆、滑雪板、赛艇、网球拍框和可折叠式自行车外,新的应用领域有以下几个方面^[2,4]。

1. 航空、航天领域

在航空方面,主要用作各种整流罩、机翼前缘、襟翼、方向舵、安全面翼尖、尾锥、应急出口系统、窗框、天花板、舱壁、地板、舱门、行李架、座椅等。采用芳纶复合材料,可比玻璃纤维复合材料质量减少 30%。除此之外,芳纶还可用于飞机用的层叠混杂增强铝材,与碳纤维混用,制造波音 767、777 的轻量零部件。在航天方面还可用于火箭发动机壳体和压力容器,宇宙飞船的驾驶舱、氧气和氦气的容器以及通风管道等。

2. 电子、电器相关领域

松下电器产业和松下电子部件公司用芳纶无纺布浸渍高耐热的环氧树脂,固化后在表面贴上铜箔而制成印制电路基板。

3. 土木建筑领域

由于芳纶具有质轻、高强度、耐腐蚀、非磁性、非导电性等特点,在土木建筑领域将有十分广阔的应用前景。应用领域包括芳纶短纤维增强混凝土、芳纶增强树脂的代钢筋材料、软土补强材料、幕墙、桥梁补强(预应力混凝土)、非磁性条件下的直线电机轨道侧壁的补强材料。

4. 船舶工业

造船工业采用芳纶复合材料后,船的轻量化要比玻璃钢和铝好,船体质量可减小28%~40%,燃料节省35%,航程可延长35%。

5. 压缩天然气罐和潜水用呼吸器

目前风靡欧美的少污染汽车压缩天然气罐,多采用芳纶缠绕制品,或与其他纤维混杂使用。它比钢制品轻得多,不仅更节能,而且安全。现已与碳纤维缠绕制品同时供应。

6. 防弹装置

芳纶具有良好的冲击吸收性能,已应用于防弹头盔和防穿甲弹坦克。采用芳纶复合材料板作为防弹运钞车的装甲是首选的方案之一,实践证明它具有优良的防弹性能。

2.7 超高分子量聚乙烯纤维

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维也称高强、高模量聚乙烯(HTHMPE)纤维或高性能聚乙烯(HPPE)纤维,简称PE纤维。在21世纪,PE纤维的发展异常迅速,化学家预测,在不久的将来,PE纤维将与Kevlar、碳纤维竞争高性能纤维的国际市场,PE纤维将是最有发展前途的纤维。

PE纤维具有高模量、高耐磨性、高韧性和优良的自润滑性的特点。PE纤维是非极性材料,吸水率低于0.01%,其耐磨性是已知聚合物中最高的,其耐冲击性比聚甲醛高14倍,比ABS高4倍;它还具有优异的介电性能和耐化学性能。但是,PE纤维的耐热性较低,一般在100℃以下使用^[1,6]。

2.7.1 PE纤维的性能

PE纤维具有优异的综合性能,其相对密度小于1。它是目前强度较高的纤维,能达到优质钢的15倍,模量仅次于特种碳纤维。该纤维还具有耐腐蚀、耐海水、耐磨、耐紫外辐射等特性。PE纤维的性能见表2-7^[6]。

表 2-7 PE 纤维的性能

项目	性能
吸湿性	无
沸水收缩率/%	< 1
耐酸性	优

续表

项目	性能
耐碱性	优
耐化学试剂	优
耐紫外光	优
熔点 /℃	144~152
热导率(沿纤维轴)/(W/(m·K))	20
热膨胀系数 /(K)	-12×10^{-6}
电阻率 /(Ω·cm)	$> 10^{14}$
介电强度 /(kV/cm)	900
介电常数	2.25
介质损耗角正切	2×10^{-4}
蠕变性能(22℃,24 h,20%负荷)/%	0.01
轴向拉伸强度 /GPa	3
轴向拉伸模量 /GPa	100
轴向压缩强度 /GPa	0.1
轴向压缩模量 /GPa	100
横向拉伸强度 /GPa	0.03
横向拉伸模量 /GPa	3

2.7.2 PE 纤维的应用

由于 PE 纤维优异的综合性能,特别是极高的比强度和比模量,因此具有广泛的应用前景。目前主要应用于复合材料的增强材料、织物、无纺织物、绳、缆等。

1. 增强材料

以 PE 纤维为增强材料制成的复合材料具有比强度高、耐冲击性能好、减振性能好等优点。因此,常用其制造防弹背心、防护用头盔、飞机结构部件、坦克的防碎片内衬等材料;而且 PE 纤维增强材料的复合材料具有优异的介电性能,可用于制造雷达罩、X 光室工作台等。

2. 织物

PE 纤维能吸收较高的能量,用机织、针织的方法织成的织物可以制成各类防护服。如防护手套、防切割用品、击剑服、船帆等。

3. 无纺织物

PE 纤维的无纺织物是由单向结构组成的层片,纤维相互平行排列,这种特殊的无纺织物具有优异的防弹性能。由其制成的防弹背心柔韧性、穿着舒适性好,具有较好的防弹、防钝伤性能,能迅速地将冲击能量分散,从而在防弹背心内侧引起较小的形变。

4. 绳、缆等

由 PE 纤维制造绳、缆等制品,具有质量轻、寿命长、纤维接头少、耐海水、耐紫外线及破断长度大大高于其他高强度纤维的特点,可用作船舶的绳、缆。

2.8 金属纤维

20 世纪 60 年代中期,美国研究者就开始了金属细丝或金属纤维(metallic filament) 的研究,到 70 年代末,金属纤维已在纺织、石油、化工、军事、航空、通信、电力等许多领域得到广泛应用。由于金属纤维制造技术难度大、工艺复杂,目前世界上只有比利时、美国、日本等少数国家可以生产。其中,规模化、产业化最快的比利时 Bekaert 公司几乎控制世界上金属纤维市场的一半以上。国际上著名的金属纤维生产厂商主要有比利时的 Be-kaert 公司、美国的 Memtec 公司和日本的金线公司等,产品以 316 L 不锈钢纤维为主,直径为 2~80 μm。其中,美国带材公司和国家标准公司以及日本冶金工业(株)三家公司每年各有 4 000 t 熔抽法不锈钢纤维的产量。金属纤维制品在过滤材料、电池电极材料、导电塑料、导电织物、纤维增强材料等方面已实现商业化。近 20 年来,日本也在崛起,研究开发了独特的金属纤维制备工艺。金属纤维由于其独特的优异性能,用途广泛,是高科技领域的新型纤维材料之一,在民用、工业、军事方面的开发应用前景非常广阔。

金属纤维可采用拔、切削或熔融纺丝等方法加工制成。

表 2-8 列出一些金属纤维的主要性能^[3]。

表 2-8 金属纤维(线材)的主要性能

材料	单丝直径 /μm	密度 /(g/cm ³)	抗拉强度 /GPa	弹性模量 /GPa	熔点 /℃
高熔点金属 W	13	19.4	4.02	407	3 340
Ta	—	16.6	0.76	185	2 993
Mo	25	10.2	2.16	329	2 630
Nb	—	8.6	0.69	—	2 415
Ag	25~50	10.5	—	74	960
Be	127	1.8	1.27	245	1 280
Cu	1 000	8.9	0.54	—	1 083
Cu	100	8.9	0.44~0.45	108	—
Mg	—	1.8	0.2~0.37	41	650
Ni	—	8.9	0.38	208	1 446
Ti	—	4.5	1.67	132	1 800
复合型 B	142	2.3	3.24~3.51	378~400	—
非晶态金属 Co-Fe-Cr-Si-B	100	7.6	3.53	157	—

2.9 晶须

晶须 (whisker) 是以单晶结构生长的形状类似短纤维, 而尺寸远小于短纤维的针状单晶体。晶须的直径一般小于 $3\text{ }\mu\text{m}$, 长度几十到几百微米, 长径比一般大于 10。晶须中缺陷少, 原子排列高度有序, 故其强度接近于相邻原子间成键力的理论值, 是一种力学性能十分优异的复合材料增强增韧剂^[1]。

2.9.1 晶须的分类

晶须的种类很多。

(1) 按用途分有结构材料晶须、功能材料晶须。

(2) 按导电性能分有绝缘型晶须、半导体型晶须、导电型晶须和超导型晶须。

(3) 按组成结构类型分有金属晶须(如 Cu、Ag、Ni、Fe、Si、Ti、Cd、Pb、Pt、Co、Zn 晶须等)、氧化物晶须(如 ZnO、BeO、MgO、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、NiO、 Y_2O_3 、CdO、NbO、 TiO_2 、 In_2O_3 、 GeO_3 、 Cr_2O_3 晶须等)、碳化物晶须(SiC 、 TiC 、 ZrC 、 WC 、 B_4C 晶须等)、氮化物晶须(Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、BN、 AlN 晶须等)、硼化物晶须(TiB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 晶须等)、硅化物晶须(B_4Si 、 CrSi 晶须等)和新开发的无机盐类晶须(如 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 晶须等)^[3]。

2.9.2 晶须的性能

晶须兼具玻璃纤维和硼纤维两者之长, 既具有玻璃纤维的伸长率(3%~4%), 又具有硼纤维的高模量(420~690 GPa), 比玻璃纤维和硼纤维的强度高 3~5 倍。由于晶须内在结构的完整性, 使其强度不受表面完整性的严格限制, 故与多晶纤维相比, 具有高强、坚韧、不脆的优异性能。几种常见晶须的性能见表 2-9^[2]。

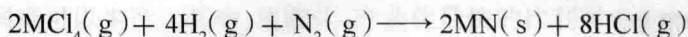
表 2-9 各种晶须的性能

晶须	密度/(g/cm^3)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	弹性模量/ 10^2 Pa	比模量/ 10^8 cm	拉伸强度/GPa	比强度/ 10^6 m
Al_2O_3	3.96	2 040	4.3	11	21	54
BeO	2.85	2 570	3.5	13	13	47
B_4C	2.52	2 450	4.9	20	14	57
SiC	3.18	2 690	4.9	16	21	67
SiO_2	3.18	1 960	3.8	12	14	45
C(石墨)	1.66	3 650	7.1	44	20	123
Cr	7.2	1 890	2.4	3.4	9	13
Cu	8.91	1 080	1.2	1.4	3.3	3.8
Fe	7.83	1 540	2.0	2.6	13	17
Ni	8.97	1 450	2.1	2.4	3.9	4.4

2.9.3 晶须的制备方法和应用

1. 制备方法

晶须的制备方法有化学气相沉积(CVD)法、溶胶—凝胶法、气液固(VLS)法、液相生长法、固相生长法和原位生长法等。金属晶须的制备常采用金属盐的氢还原法和蒸发凝聚法。氢还原法是在接近或稍高于金属熔点的温度下通过氢还原生长晶须;蒸发凝聚法是将金属气化后迅速导入低温区长成晶须。氧化物晶须制备常用蒸气传递法,即将金属在潮湿的惰性气体或空气中加热使其氧化,再导入炉子低温区沉积出晶须。制备陶瓷晶须常用CVD法,CVD法是通过气态原料在高温下反应,并沉积在衬底上而长成晶须。基本反应式如下:



式中,M代表难熔金属,上式中也可用 CCl_4 代替 CH_4 。

2. 应用

晶须以高强度和优良的耐热性著称,可作为增强材料用于热固性树脂、热塑性树脂、金属、陶瓷、橡胶、水泥等的增强,制造高性能的复合材料;也可用于制造胶黏剂、涂料、密封剂、摩擦材料、导电材料、吸波材料、耐磨防滑材料和减振降噪材料等。随着廉价晶须品种的开发与生产,晶须将在航天、航空、舰艇、汽车、机械、电子、仪表、医疗、交通、化工等诸多领域获得应用。

2.10 增强材料的表面处理

通常,增强纤维的表面比较光滑,比表面积小,表面能较低,具有活性的表面一般不超过总表面积的10%,所以这类纤维较难通过化学或物理的作用与基体牢固结合。为了改进纤维与基体之间的界面结构,改善二者的复合性能,需要对增强纤维进行适当的表面处理。所谓表面处理,就是在增强纤维表面涂覆一种称为表面处理剂的物质,这种表面处理剂包括浸润剂及一系列偶联剂和助剂等物质,以利于增强材料与基体之间形成一个良好的黏结界面,从而达到提高复合材料各种性能的目的。

2.10.1 玻璃纤维的表面处理

玻璃纤维是直径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右的圆柱状玻璃,其比表面积较大,如直径 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃纤维,其比表面积大约是 $5\text{ }000\text{ cm}^2/\text{g}$ 。同时,在玻璃纤维的表面还存在细微裂纹。玻璃中的碱金属氧化物有很强的吸水性,若暴露在大气中,玻璃纤维表面会吸附一层水分子,从而降低了与树脂基体的黏合,降低了复合材料的性能。

玻璃纤维的表面处理中,应用最成功的方法是采用偶联剂涂层。此外,也可采用等离子处理等方法,但这些方法研究报道不多。偶联剂是一种化合物,其分子两端通常含有不同的基团。一端的基团与增强材料(如玻璃纤维及其织物)发生化学作用或物理作用,

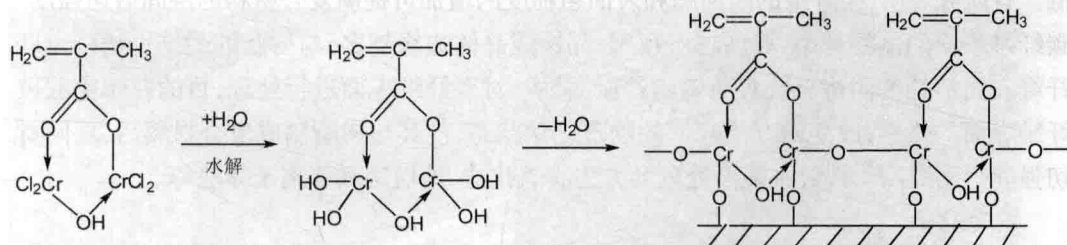
另一端的基团则能与基体材料发生化学作用或物理作用。从而使增强材料与基体之间靠偶联剂的偶联紧密地连接在一起。玻璃纤维表面处理可选用的偶联剂品种繁多,应用最早的是有机络合物偶联剂,其中最有代表性的品牌为沃兰(Volan)。常用的偶联剂为有机硅烷和钛酸酯。

用甲基丙烯酸氯化铬络合物作偶联剂时,水解使络合物中的氯原子被羟基取代,并与吸水的玻璃纤维表面的硅羟基形成氢键。干燥脱水后络合物之间以及络合物与玻璃纤维之间发生醚化反应形成共价键结合,而有机络合物中另一端的甲基丙烯酸中不饱和双键,能参与不饱和聚酯树脂的聚合反应,而与这类树脂牢固地结合在一起。上述这种化学键合把玻璃纤维与合成树脂有机地结合为一个整体。

有机硅烷偶联剂通常含有两类功能性基团,其一般结构通式为 $R_nSiX_{(4-n)}$ 。式中 R 是有机基团,代表能与有机树脂反应或可与树脂相互溶解的有机基团,不同的 R 基团适用于不同类型的树脂;X 是易于水解的基团,水解后能产生与玻璃纤维表面发生反应的官能团, X 基团的种类和数量对偶联剂的水解速度、缩合速度、与玻璃纤维的偶联效果和纤维与基体的界面结合特性等都有很大的影响。

实践表明,对不同的树脂基体应选用不同品牌的偶联剂;但沃兰处理的玻璃纤维对大部分树脂都有较好效果,且价格便宜,是一种最常用的偶联剂。

沃兰与高聚物和玻璃纤维的反应式如下:



沃兰的 R 基团 $H_2C=C-CH_3$ 及 $Cr-OH$ ($Cr-Cl$) 将与高聚物发生反应。这种偶联剂常用于酚醛、环氧、不饱和聚酯及三聚氰胺等热固性树脂中,效果比较明显。

玻璃纤维及其制品的表面处理方法主要有三种,即普通处理法(或称后处理法)、前处理法和迁移法。

1. 普通处理法

玻璃纤维单丝在集束成一股时要浸上浸润剂。浸润剂的作用是使原丝中的纤维不散乱并相互黏附在一起,可防止纤维的磨损,也便于纺织加工等。常用的浸润剂有石蜡乳剂和聚醋酸乙烯酯两种。石蜡乳剂中主要含有石蜡、凡士林、硬脂酸等矿物酯类的组分,这些组分虽然有利于纺织加工,但严重地阻碍树脂对玻璃纤维及织物的浸润,影响树脂与纤维的结合,因此含石蜡乳剂的玻璃纤维及其制品必须在制作玻璃钢前除去。除去石蜡乳剂浸润剂的最常用、最简便的方法是热处理法。此法第一步是将玻璃纤维

及其制品表面的浸润剂通过连续热处理烧蚀掉,然后根据制造玻璃钢的树脂类型选择相应的偶联剂涂覆于玻璃纤维及其制品表面。热处理过程中,玻璃纤维的强度会有所下降。

2. 前处理法

这种方法是在玻璃纤维浸润剂中加入偶联剂,使之在拉丝过程中浸润剂既能满足拉丝、纺织各工序的要求,偶联剂又可直接附着在玻璃纤维的表面,这种浸润剂不同于石蜡乳剂,称之为增强型浸润剂。这种处理方法的优点是可省去复杂的后处理工艺及设备,同时避免了纤维经热处理后造成的纤维强度损失,因此是比较理想的方法。但这种浸润剂既要满足拉丝、纺织等各道工序的要求,又要满足与树脂基体有良好的浸润和结合,是一个比较复杂的技术问题。

3. 迁移法

此法是将偶联剂直接加入到玻璃钢树脂基体胶液中,在进行玻璃布浸胶时,偶联剂会从胶液中迁移至纤维表面并与纤维发生作用,从而在树脂固化过程中产生偶联作用。

迁移法常与前处理法结合使用,以使玻璃钢制品更好。通常在胶液中掺入的偶联剂用量不超过树脂的 1%。对短纤维或粉状的填料(因表面积大)用量可略多些。

2.10.2 碳纤维的表面处理

由于碳纤维的结构是沿纤维轴向择优取向的同质多晶,其与树脂的界面黏结强度较低。有研究表明,碳纤维的表面积和表面粗糙度的增加可提高复合材料的层间剪切强度。碳纤维表面的晶粒越小,取向越不规则,晶棱或晶体边缘越多,与树脂的黏结力越强。碳纤维表面活性基团将会改善与树脂的浸润性。对碳纤维表面进行处理,目的在于克服碳纤维表面的惰性,改变碳纤维表面的物理化学状态,使其与树脂制成复合材料后,层间剪切强度得到提高。碳纤维表面处理的方法有氧化法、涂层法和等离子体法等。

1. 氧化法

氧化法有液相氧化法和气相氧化法。液相氧化法又可分为介质直接氧化和阳极氧化两种方式。氧化法的目的在于增加纤维表面的粗糙度和极性基团含量(见图 2-4)。

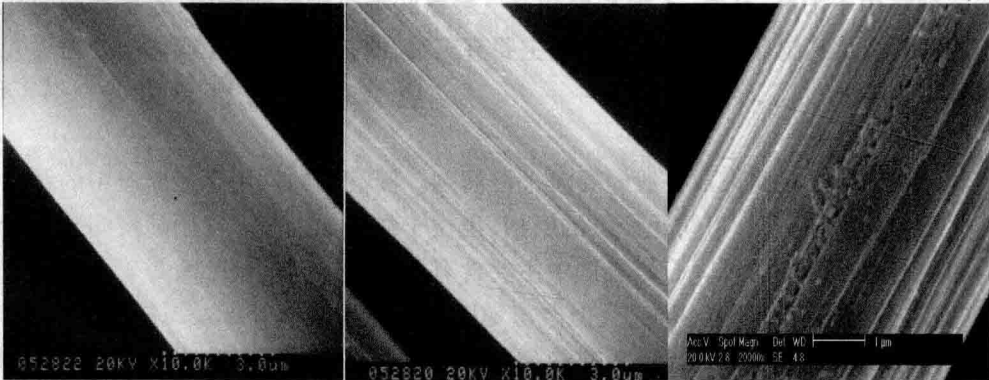


图 2-4 氧化处理前(左)后(中、右)的碳纤维的表面结构

介质直接氧化法使用的氧化剂为浓硝酸、次氯酸钠等液体,不仅工艺过程比较复杂,而且废液及洗涤液造成污染,工业上已很少采用。阳极氧化法目前是工业上较普遍采用的一种方法。它是将碳纤维作为阳极,用Ni板或石墨电极作为阴极,在不同的电介质溶液(一般为氢氧化钠、硝酸、磷酸、胺盐溶液等)中于一定电流密度下,靠电解产生的新生态氧对碳纤维表面进行氧化和腐蚀。处理时间从数秒至几十分钟不等。处理以后,碳纤维表面被氧化腐蚀,比表面积增大,化学基团含量增加,与环氧树脂制成的复合材料层间剪切强度可提高60%以上。此法处理条件缓和,反应易于控制,处理效果好,但在工艺上比气相氧化法复杂。气相氧化法中使用的氧化剂是氧化气体,如空气、氧气、臭氧、二氧化碳等。通过改变氧化剂的种类、处理温度和时间等来改变碳纤维的氧化程度。气相氧化处理后,碳纤维强度基本不下降,比表面积略有增加,表面化学基团含量显著提高,使之与环氧树脂制成的复合材料的层间剪切强度提高47%左右。此法的优点是所用设备简单,操作简便,容易连续化生产;缺点是氧化程度的控制难度较大,过度氧化会严重影响碳纤维的力学性能。

2. 涂层法

涂层法是利用化学或电化学的方法在碳纤维表面上涂覆一层有机或无机涂层(见图2-5),以增加碳纤维的比表面积,改变碳纤维的表面结构,增加与树脂基体的界面结合力。常用的方法有化学气相沉积法和电聚合法等。

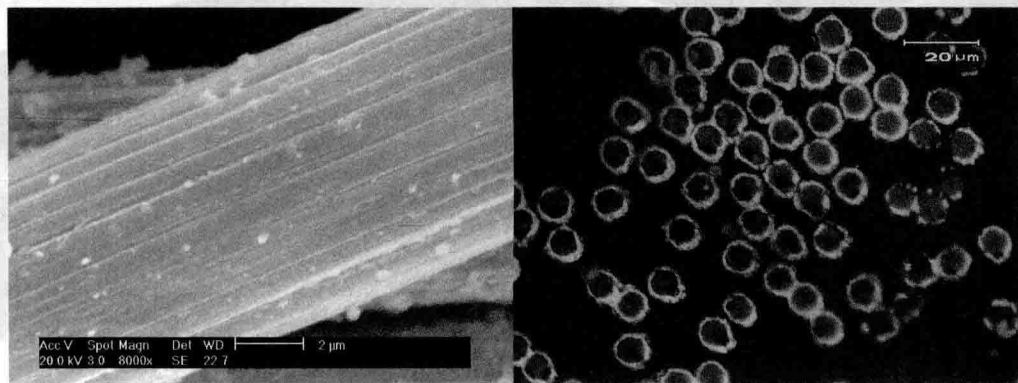


图2-5 表面涂覆金属镍的碳纤维(左—SEM,右—光镜)照片

化学气相沉积法是指在高温下将烷烃、碳化物等热解后沉积到碳纤维表面形成表面膜或生成晶须。这种方法可增加碳纤维的比表面积,改变碳纤维的形态结构。电聚合法是将碳纤维作为阳极,在电解液中加入带不饱和键的丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯、丙烯腈等单体,通过电极反应产生自由基,在纤维表面发生聚合形成含有大分子链的碳纤维。这两种方法对纤维的力学性能影响不大,主要是利用涂层来增加纤维与基体界面的黏结强度。

3. 等离子体法

等离子体是含有离子、电子、自由基、激发的分子和原子的电离气体,可由电学放电、

高频电磁振荡、高能辐射等方法产生。利用等离子体可对碳纤维表面进行腐蚀、氧化,使其表面的物理和化学状态发生变化。处理后碳纤维表面产生腐蚀沟槽并形成化学基团。目前用于处理增强纤维表面的主要为低温等离子体。低温等离子体是在减压条件下利用辉光放电产生的,使用的气体可以是惰性气体(如氮)或活性气体(如氧),也可以是各种饱和或不饱和的单体蒸气。石墨碳纤维经氧气低温等离子体处理后,其复合材料的剪切强度可提高一倍以上。此法的特点是所用时间短、效率高。

2.10.3 其他纤维的表面处理

Kevlar 纤维和聚乙烯纤维是用等离子体处理法在纤维表面引进或产生活性基团,从而改善纤维与基体之间的界面黏结性能。此方法相比其他方法如氧化还原法、接枝法的优点是处理效果好,纤维表面损伤小,操作简便,不造成环境的污染,可连续处理,有工业应用前景。

Kevlar 纤维表面缺少化学活性基团,用等离子体空气或氮气处理纤维表面,可使 Kevlar 纤维表面形成一些含氧或含氮的官能团,提高表面活性及表面能,显著地改善对树脂的浸润性和反应性,增加界面黏结强度;也可采用液体氧化法对 Kevlar 纤维表面进行处理,通常会使表面粗糙度增加(见图 2-6)。

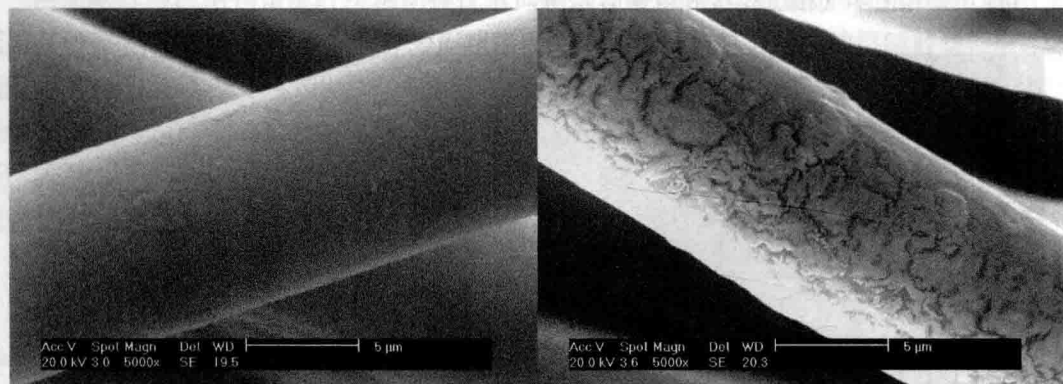


图 2-6 液相氧化处理前(左)后(右)Kevlar 纤维的表面

超高分子聚乙烯纤维具有由亚甲基组成的非极性链结构和高结晶度、取向度的聚集态结构,聚乙烯大分子中只含有 C 和 H 两种元素,无任何极性基团,因而表面呈化学惰性,与基体复合时浸润性差。用低温等离子体法进行表面处理是通过载气与 100~1 000 Å 纤维表面层的亚甲基发生取代氢反应,如用氨作载气时,氨分子与亚甲基发生胺化反应,生成 NH_2 反应性基团,该基团可与环氧树脂等基体进一步发生化学反应,在纤维与基体的界面形成化学键结合。用氧气作载体时,可在纤维表面生成 —C—O— 极性基团并产生蜂窝状表面,既提高了纤维的表面能,又增大了纤维的表面积,有利于纤维与基体之间的界面黏合。此法处理后纤维的力学性能基本不变,却可使复合材料的层间剪切强度、弯曲强度、弯曲模量和冲击韧性提高,而抗拉强度不变或稍有下降。

需要指出的是,等离子体处理以后,纤维应尽快与基体复合,否则表面活性会发生退化。等离子体处理过程中还应严格控制温度、时间等,以防止纤维大分子因过度处理而裂解。

对于金属基复合材料,对纤维进行表面处理的目的是改善纤维的浸润性,抑制纤维与金属基体之间界面发生反应形成界面反应层,如利用化学气相沉积技术在硼纤维表面沉积形成碳化硅或碳化硼涂层,可以抑制热压成型时硼纤维与钛之间的界面反应;对氧化铝纤维表面则可沉积镍或镍合金层。

参考文献

- [1] 车剑飞,黄洁雯,杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京:机械工业出版社, 2006: 10-22.
- [2] 胡保全,牛晋川. 先进复合材料 [M]. 北京:国防工业出版社, 2006: 14-52.
- [3] 黄丽,陈晓红,宋怀河. 聚合物复合材料 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001: 72-101.
- [4] 尹洪峰,任耘,罗发. 复合材料及其应用 [M]. 西安:陕西科学技术出版社, 2003: 28-40.
- [5] 王荣国,武卫莉,谷万里. 复合材料概论 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1999: 50-60.
- [6] 倪礼忠,陈麒. 聚合物基复合材料 [M]. 上海:华东理工大学出版社, 2007: 30-35.

第3章 复合材料界面

复合材料是由性质和形状各不相同的两种或两种以上材料组元复合而成的,所以必然存在不同材料共有的接触面——界面。基体与增强体之间的界面应能有效地传递载荷,不降低纤维对复合材料强度的贡献,应能保证基体与增强体之间适宜的结合强度,在使用条件下应是稳定可靠的。

3.1 复合材料界面的概念

复合材料是由两种或两种以上不同物理、化学性质的物质以微观或宏观的形式复合而成的多相材料。复合材料中不同组元相接触的界面是一层具有一定厚度(由数纳米到数微米)的区域。它是组元相之间相互连接的“纽带”,也是应力及其他信息传递的桥梁。界面是复合材料极为重要的“微结构”,其结构和性能对复合材料的性能影响很大。复合材料的组元一般分为基体和增强体。复合材料中的增强体,无论是纤维、晶须、颗粒还是晶片,与基体在材料制备过程中将会发生一定程度的相互作用和界面反应,形成各种结构的界面。界面的尺寸很小(一般为几个纳米到几个微米),是一个区域、一个带或一层,厚度不均匀,它包含了基体和增强体的部分原始接触面、基体与增强体相互作用形成的反应产物或固溶产物、此产物与基体及增强体的接触面上的表面涂层、基体和增强体表面的氧化物及它们的反应产物等。在化学成分上,界面除了含有基体、增强体及涂层中的元素外,还含有由环境带来的杂质。这些成分或以原始状态存在,或重新组合成新的化合物。因此,复合材料界面上的化学成分和相结构非常复杂。

复合材料界面对其性能影响很大,界面的机能可归纳为以下几种。

1) 传递效应

基体可通过界面将外力传递给增强体,起到基体与增强体之间的桥梁作用。

2) 阻断效应

适当的界面有阻止裂纹扩展、中断材料破坏、减缓应力集中的作用。

3) 不连续效应

在界面上产生物理性能的不连续性和界面摩擦出现的现象,如抗电性、电感性、磁性、耐热性等。

4) 散射和吸收效应

光波、声波、热弹性波、冲击波等在界面产生散射和吸收,如透光性、隔热性、隔音性、耐机械冲击及耐热冲击等。

5) 诱导效应

复合材料中的一种组元(通常是增强体)的表面结构使另一种与之接触的物质(如聚合物基体)的结构由于诱导作用而发生变化,由此产生如强的弹性、低的膨胀性、耐冲击性和耐热性等现象。

界面上产生的这些效应是任何单相材料所不具有的特性,它对复合材料具有重要作用。例如颗粒弥散增强金属材料可以阻止位错移动,从而提高其强度。在纤维增强复合材料中,纤维与基体的界面可以阻止裂纹的进一步扩展。因而,对于复合材料,改善界面性能对提高材料性能起重要作用。

界面效应既与界面结合状态、形态和物理、化学性质等有关,也与界面两边组元材料的浸润性、相容性、扩散性等密切相关。复合材料的界面并不是一个单纯的几何面,而是一个多层的过渡区域,界面区是从增强体内部性质不同的某一点开始,直到与基体内整体性质相一致的点之间的区域。

基体和增强体通过界面结合在一起,构成复合材料整体。界面的结合状态和牢固程度对复合材料性能有重要影响,因此对于各种复合材料都要求有合适的界面结合强度。界面结合强度的影响因素主要有分子间力、溶解度指数、表面能等,此外还有其他因素影响界面结合强度,如表面的几何形状、分布状况、纹理结构,表面吸附气体和蒸气程度、表面吸水情况,杂质存在情况,表面形态(形成与块状物不同的表面层),在界面的溶解、浸透、扩散和化学反应,表面层的力学特性,润湿速度等。

由于界面区相对于整体材料所占比重甚微,欲单独对某一性能进行度量有很大的困难,因此常借用整体材料的力学性能来表征界面的性能,如层间剪切强度就是研究界面黏结的良好办法,如再能配合断裂形貌分析等其他方法即可对界面的其他性能作较深入的研究。由于复合材料的破坏形式随作用力的类型、原材料结构组成不同而异,故破坏既可以起始于树脂基体或增强剂,也可以起始于界面。研究表明,界面性能较差的材料大多呈剪切破坏,且在材料的断面可观察到脱黏、纤维拔出、纤维应力松弛等现象;但界面间黏附过强的材料呈脆性,也降低了材料的力学性能。界面最佳态的衡量是当复合材料受力发生开裂时,这一裂纹能转为区域化而不产生进一步界面脱黏,即这时的复合材料具有最大断裂能和一定的韧性。由此可见,在研究和设计界面时,不应只追求界面黏结,而应考虑到最优化和最佳综合性能。如在某些应用中,如果要求能量吸收或纤维应力很大时,控制界面的部分脱黏也许是所期望的。

由于界面尺寸很小且不均匀,化学成分及结构复杂,力学环境复杂,对于界面的结合强度、界面的厚度、界面的应力状态尚无直接的、准确的定量分析方法,对于界面结合状态、形态、结构以及它对复合材料性能的影响尚没有适当的试验方法,需要借助拉曼光谱、电子质谱、红外光谱、X射线衍射等试验逐步摸索。对于成分和相结构也很难作出全面的分析。因此,迄今为止对复合材料界面的认识还很不充分,更谈不上以一个通用的模型来建立完整的理论。尽管存在很大的困难,但由于界面的重要性,大量研究者正致力于复合材料界面的研究。界面研究被认为是高水平复合材料研究的主要标志之一。

3.2 复合材料的界面结合类型

以金属基复合材料的界面结合类型为例。根据增强材料与基体之间的物理与化学相容性,可将金属基复合材料界面分为三种类型(见表 3-1)。

表 3-1 金属基复合材料的界面结合类型

界面类型	I	II	III
界面特征	增强材料与基体互不溶解,互不反应	增强材料与基体不发生反应,但能相互溶解	增强材料与基体相互反应,生成界面反应物

3.2.1 机械结合

这种结合即为无化学作用的 I 类界面。它是依靠粗糙表面的机械铆合,另外还有基体的收缩应力包紧纤维或丝时所产生的摩擦结合。这种情况下,增强体(纤维或丝)的粗糙度是上述两种结合的关键因素,所以经过表面刻蚀的增强体要比光滑的表面所构成复合材料的强度高 2~3 倍。但是这种结合仅限载荷应力平行于界面时才能承载,而当应力垂直于界面时承载能力很小。

3.2.2 溶解和浸润结合

这种结合形式是上述类型的 II 类界面结合,它的相互作用力是极短程的,只有几个原子间距。但是由于增强体表面经常存在氧化膜,因而基体的溶体不能浸润,这种情况下需要加一种机械摩擦力去破坏氧化膜才能发生浸润,通常用超声波方法是有效的。在增强体的表面能很小而不可能被基体润湿时,就需要经过表面镀层处理(如 CVD 法或其他沉积方法)后才能实现。总之,首要条件是使两相之间的接触角小于 90° 才能发生润湿,同时希望润湿之后能够产生局部互溶才能有一定的结合力。

3.2.3 反应结合

这种结合无疑就是形成 III 类界面,其特征是在界面上生成新的化合物层。例如 B 纤维增强钛能生成 TiB_2 化合物层,碳纤维增强 Al 则能生成 Al_4C_3 化合物,等等。实际上界面反应层不仅仅是一种单纯的化合物,通常是非常复杂的,有时会产生交换反应结合,即发生两个或多个反应。例如 B 纤维增强钛铝合金界面反应层内有多种反应产物。一般情况下,随反应程度的增加其结合强度亦随之增加,但到一定程度后反而有所减弱,这是因为反应产物大多是一种脆性物质,达到一定厚度时,界面上的残余应力可使其发生破裂。

3.2.4 氧化结合

这是一种特殊的化学反应结合,因为它是增强体表面吸附的空气所带来的氧化作用。例如硼纤维增强铝时,先由硼纤维上吸附的氧与之生成 BO_2 ,当这层氧化物与铝接触时由于铝的反应性很强,它可以还原 BO_2 ,生成 Al_2O_3 ,形成氧化结合。但是某些情况下,如 Al_2O_3 纤维增强镍时,由于氧化作用会产生 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 层,这样会削弱 Al_2O_3 纤维的强度,而且无补于界面结合,这就要尽量避免发生氧化反应。

3.2.5 混合结合

这是一种非常重要的结合,因为在实际情况中经常会发生这类结合。例如,用机械结合的方式把 I 类的体系进行复合,在某些使用环境下,II 类界面局部转变为 III 类界面,从而发生了混合结合。硼纤维增强铝在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理,就会在原来机械结合的界面上发生化学反应生成 AlB_2 。

早期对金属基复合材料(MMC)的界面结合问题并不重视,因而制成的复合材料性能不稳定,促使人们开始重视对复合材料界面的研究,并发现制造工艺等对 MMC 界面结合有极大的影响。以硼纤维增强铝为例,如果采用铝熔体侵入浇注法,由于熔体温度较高($600\text{ }^\circ\text{C}$),所以不可避免地发生化学反应而形成 III 类界面。

3.3 复合材料界面理论

在组成复合材料的两相中,一般总有一相以溶液或熔融的流动状态与另一相接触,然后经固化反应使两相结合在一起,形成复合材料。在这个过程中,两相间是以怎样的机理互相作用的呢?这一直是人们所关心的问题。对复合材料的深入研究已提出了多种复合材料界面理论,每种理论都有一定的实验依据,能解释部分实验现象。但是,由于复合材料界面的复杂性,至今人们对界面的认识还很肤浅,还没有一种理论能完善地解释各种界面现象。随着科学的发展和界面表征技术的进步,人们必将更全面、更深入地认识界面现象,界面理论也将进一步发展和完善。

3.3.1 浸润性理论

浸润性理论是 1963 年由 Zisman 提出的。该理论认为,浸润是形成界面的基本条件之一,两组分如能实现完全浸润,则树脂在高能表面的物理吸附所提供的黏结强度可超过基本的内聚能。

浸润理论认为,两相间的结合模式属于机械黏结与浸润吸附。表面不论多么光滑平整,从微观上看都是凹凸不平的。在形成复合材料的两相相互接触过程中,若树脂液增强材料的浸润性差,两相接触的只是一些点,接触面有限。若浸润性好,液相可扩展到另一相表面的凹坑中,因而两相接触面积大,结合紧密,产生了机械锚合作用。毫无疑问,浸润

性好有利于两相的界面接触,但浸润性不是界面黏结的唯一条件。因此,浸润性理论虽然对复合材料有一定的指导意义,但是许多界面现象用单纯浸润理论是难以解释的,因此人们提出了其他理论。

3.3.2 化学键理论

化学键理论认为要使两相之间实现有效的黏结,两相的表面应含有能相互发生化学反应的活性基团,通过官能团的反应以化学键结合形成界面。若两相之间不能直接进行化学反应,也可通过偶联剂的媒介作用以化学键互相结合。

化学键理论是应用最广也是应用最成功的理论。硅烷偶联剂就是在化学键理论基础上发展的用来提高基体与玻璃纤维间界面结合的有效试剂。硅烷偶联剂一端可与玻纤表面以硅氧键结合;另一端可参与基体树脂的固化反应。通过硅烷偶联剂的媒介作用,基体与增强纤维实现界面的化学键结合,有效地提高复合材料的性能。

但是,化学键理论也不是十全十美的,有些现象难以用化学键理论作出令人满意的解释。例如有些偶联剂不含有与基体树脂起反应的活性基团。

3.3.3 过渡层理论

考虑到在复合材料成型时基体和增强剂的膨胀系数相差较大,因此在固化过程中,纤维与基体界面上就会产生附加应力,导致复合材料性能下降。此外,成型时产生的内应力也可能产生不利因素。为了消除这种内应力,基体和增强体的界面区应存在一个过渡层,过渡层起应力松弛的作用。

对于过渡层的形态有不同的看法。一种理论认为,过渡层应是塑性层,塑性层的形变能起到松弛应力的作用,这种理论称为“变形层理论”。

但是难以解释的是,用传统的方法处理的界面上的偶联剂数量不足以满足应力松弛的要求,因此在此理论基础上又提出了“优先吸附理论”和“柔性层理论”,即认为塑性层不仅是由偶联剂组成,而是由偶联剂和优先吸附形成的柔性层组成,柔性层厚度与偶联剂本身在界面区的数量有关。根据变形层理论,有人在增强纤维表面接枝上柔性的橡胶分子,以在形成复合材料中通过橡胶分子的形变松弛内应力,抑制裂纹的发展,提高界面的黏结。

另一种理论认为在基体和增强体之间存在的松弛应力的过渡层的结构不是柔性的变形层,而是模量介于基体和增强剂之间的界面层,这种中间模量的界面层起到了均匀传递应力作用,这一理论被称为“抑制层理论”。

抑制层是通过优先吸附形成的。增强剂的模量一般比基体树脂高得多。在复合材料成型过程中,因优先吸附作用,增强剂表面附近的基体堆砌得比本体更加紧密,有较高的模量。随着距增强剂表面距离的增大,基体的堆砌渐渐疏松,模量也逐渐减少。这样在增强剂和基体本体之间形成了一个模量从高到低的梯度减少的过渡区。

3.3.4 变形层理论

由于在复合材料成型过程中,基体和增强剂的膨胀系数相差较大,在成型时会产生内应力,这就对复合材料的性能不利,因此要求表面处理剂有足够的松弛性,这样如果发生微裂纹就有自行消除的可能。然而,难以解释的是增强剂经传统方法处理后,界面上留下的偶联剂的数量对松弛所要求的量显然是不够的。因此,在变形层理论的基础上又有经过修正的优先吸附理论和柔性层理论,即认为偶联剂会导致生成不同的柔性层基体界面层,而柔性层厚度与偶联剂本身在界面区的数量无关。此理论对聚合物基的石墨和碳纤维复合材料较为适用。

3.3.5 拘束层理论

该理论认为界面区(包括偶联剂部分)的模量介于树脂基体和增强材料之间时,则可最均匀地传递应力。这时吸附在硬质增强剂或填料颗粒上的聚合物基体要比本体更为聚集紧密。且聚集密度随距界面区的距离增大而减弱,并认为硅烷偶联剂的作用在于一端拉紧界面上的聚合物分子结构,一端以硅醇基团与玻璃等无机材料黏结。这一理论接受者并不多,且缺乏必要的实验依据。

3.3.6 可逆水解理论

该理论提出,当有水存在于偶联剂和增强剂之间时,受应力的键能够可逆地断裂并重新形成。这样,就从另一角度提出了界面区的应力松弛,而保持了黏结性的存在,并且这一理论也提及了偶联剂的存在可保护界面免受水的侵蚀,但却忽视了化学键的重要作用,最近文献报道指出,并非一切偶联剂都符合这一规律,而只有同时能和树脂基体及增强剂存在化学键的偶联剂界面区才能免受水的侵蚀。

3.3.7 扩散层理论

按照这一理论,偶联剂形成的界面区应该是带有能与树脂基体相互扩散的聚合链活性硅层及其他的偶联基层。此理论在黏结理论中已作介绍,它建立在高分子聚合物材料相互黏结时引起表面扩散层的基础上,但不能解释聚合物基的玻璃纤维或碳纤维增强的复合材料的界面现象,因当时无法解释聚合物分子怎样向玻璃纤维、碳纤维等固体表面进行扩散的过程。后来,由于偶联剂的使用及其机理研究的深入,如偶联剂多分子层的存在等,使这一理论在复合材料领域中也得到了很多学者的认可。近年来提出的相互贯穿网络理论实际上就是扩散层理论和化学键理论在某种程度上的结合。

3.3.8 摩擦理论

摩擦理论认为,基体与增强材料界面的形成完全是由于摩擦作用。基体与增强材料间的摩擦系数决定了复合材料的强度。处理剂的作用在于增加基体与增强材料间的摩

擦系数,从而使复合材料的强度提高。该理论可较好地解释复合材料界面受水等低分子物质侵入后强度下降,干燥后强度又能部分恢复的现象。水等小分子侵入界面使基体与增强材料间的摩擦系数减小,界面传递应力的能力减弱,故强度降低。干燥后界面水分减少,基体与增强材料间的摩擦系数增大,传递应力的能力增加,故强度部分恢复。

3.3.9 静电理论

该理论认为,两相表面若带有不同的电荷,则相互接触时会发生电子转移而互相黏结。有人认为这种静电力是黏结强度的主要贡献者。但是静电理论不能解释温度、湿度及其他各种因素对黏结强度的影响。

3.4 界面的稳定性和反应动力学

3.4.1 界面稳定性

一种性能优良的金属基复合材料,一方面要求其在制备过程中获得良好的界面与结合,并且不削弱增强材料;另一方面要求其在使用过程中,尤其是在高温长时间使用条件下,能够保持这种良好的界面与结合,以保持其性能的稳定性。界面稳定性研究是金属基复合材料界面优化的重要组成部分。通过界面稳定性的研究表明,影响金属基复合材料界面稳定性的因素主要有物理因素和化学因素。因此,必须注意选择合适的基体与增强材料的组分、处理方式,同时制定合理的制备工艺方式和条件,从而提高复合材料性能的稳定性。

1. 界面溶解与析出

界面的溶解与析出是影响金属基复合材料第Ⅱ类界面稳定性的物理因素。具有第Ⅱ类界面的复合材料在制备过程和高温使用过程中,增强材料与金属基体在界面会发生互相溶解,也可能发生溶解后析出现象,因此采取适当的措施使增强材料减少发生严重损伤的溶解,就可以提高复合材料的性能稳定性。

若增强材料表面溶入基体中,必然会损伤纤维,降低增强材料的增强作用,结果会降低复合材料的强度。如采用熔融浸渍法制备的钨丝增强镍基高温合金,在制备时会造成钨丝严重损伤。如采用粉末冶金法或快速浸渍后又快速凝固的工艺,复合成形温度低或钨丝与熔融合金接触时间短,就能有效防止严重的界面互溶现象。尽管制备时注意到要防止纤维的损伤,但在高温条件下,仍然会造成溶解,损伤纤维。如粉末冶金制备的 W/Ni,在 1 100 ℃左右使用 50 h 后,钨丝发生溶解,造成钨丝直径仅为原来的 60%,大大影响钨丝的增强作用。为此,可采用钨丝涂覆阻挡层或在镍基合金中添加少量合金元素,如钛和铝可以起到一定的防止钨丝溶入镍基合金的作用。

界面互溶后,有的复合材料还会出现先溶解后又析出现象。这种溶解与析出使增强材料的表层聚集形态和结构发生变化。在金属基复合材料中,最典型的例子是碳纤维

增强镍基复合材料。在 600 ℃ 高温下,在界面碳先溶入镍,而后再析出,析出的碳是石墨结构,密度增大而在界面留下孔隙,给镍提供了渗入碳纤维扩散聚集的位置,而且随温度的提高镍渗入量增加,在碳纤维表层产生镍环,严重损伤了碳纤维,使其强度严重下降。如何防止碳在镍中先溶解后析出的问题,就成为获得性能稳定的 C_f/Ni 复合材料的关键。

2. 界面反应

界面反应是影响具有第Ⅲ类界面的复合材料界面稳定性的化学因素。当界面发生化学反应形成大量脆性化合物时,就会削弱增强材料的增强作用,尤其是在高温使用条件下,这种界面反应的不稳定性会造成复合材料的脆性破坏。因此,实际应用中界面反应不稳定性造成的复合材料强度降低的问题很突出。

增强材料与金属基体界面间的化学反应可以通过以下方式进行:①发生在基体与反应产物界面层之间的边界上;②发生在反应产物界面层与增强材料之间的边界上;③在上述两种边界上同时产生。在基体—反应产物界面层边界上发生反应时,增强材料的原子扩散穿过界面层;在反应产物界面层增强材料边界上发生反应时,基体原子扩散通过界面层,或增强材料和基体原子的扩散同时进行。金属基复合材料的界面化学反应包括连续反应、交换式反应、暂稳态界面的变化。

1) 连续反应

金属基复合材料在制备过程中要进行必要的热处理,以提高复合材料的性能,同时在使用时会经历不同的热过程,因此界面反应可连续进行。影响界面反应的因素主要是温度与时间。界面反应物的量(或界面层厚度)会随温度的变化和时间的长短发生变化。例如碳纤维增强铝的界面层是由铝基体中铝原子扩散侵入碳纤维表面,造成对碳纤维表面的刻蚀,并形成界面反应产物 Al_4C_3 。

2) 交换式反应

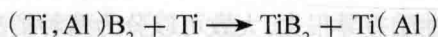
当增强材料与含有两种以上元素的金属基体之间发生化学反应形成反应产物后,反应产物还会与其他基体元素发生交换反应,产生界面的不稳定。

界面的交换式反应包括以下过程。首先是增强材料与基体中某一元素优先发生反应,该元素的化合物将富集于界面层,同时化合物中该元素与基体中的其他元素不断起交换式反应,直到平衡。其次,界面层附近的合金基体,由于参与了界面反应,必然会缺乏已形成界面化合物的某元素,从而使合金基体中的其他元素在界面层基体一侧富集,甚至这些元素的富集可能形成它们的金属间化合物。

例如,碳纤维增强含铝较高的钛合金($Ti-8Al-1Mo-1V$),在碳纤维与基体界面上会发生交换式反应。首先是含铝的钛合金与硼反应:



形成 $(Ti, Al)B_2$ 界面反应产物后,该反应产物可能与钛继续进行交换反应:



这样,界面反应物中的铝又会重新富集于基体合金一侧,甚至形成 Ti_3Al 金属间化合物。

3) 暂稳态界面的变化

暂稳态界面的变化是一种影响界面稳定性的因素。一般是由于增强材料表面局部氧化所造成的。在硼纤维增强铝中,由于硼纤维上吸附有氧,并与之生成 BO_2 ,即便这层氧化物在扩散结合时未受到破坏,但它是不稳定的。在一定温度下,由于铝与氧亲和力强,可以还原 BO_2 ,生成 Al_2O_3 ,这种界面结合亦称之为氧化结合。在长期热效应的作用下,界面上的 BO_2 氧化膜会发生球化,这与硼纤维上的氧化层的残余表面能有关。这种界面上出现的局部球化会影响复合材料的性能。

3.4.2 界面反应动力学

研究界面反应的动力学关系必须假定一些基础条件。首先假设反应是由参与反应的组分通过反应层(在反应层为一定厚度下)的扩散过程所控制的,其次要求界面反应的面积及其他边界条件不变。这样可用一个抛物线方程来表示,即

$$x = kt^{1/2}$$

式中 x ——反应层厚度(cm);

t ——反应时间(s);

k ——反应速度常数($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$)。

这是一个很简单的方程,是扩散控制的动力学方程的基本形式。但是不少金属基复合材料体系基本上都能服从这个式子。例如硼纤维增强钛在一定的条件下也能基本符合,但通常会先后出现两个反应速度常数,说明它有两个反应过程。

3.5 界面反应的控制及优化设计

3.5.1 界面反应的控制

为了使增强材料与金属基体之间达到最佳的界面结合状态,一般希望增强材料与基体之间具有良好的润湿性,黏着力强,有利于界面均匀、有效地传递应力;增强材料与基体润湿后互相间发生一定程度的溶解,保持适宜的界面结合力,提高复合材料的强韧性;产生适量的界面反应,而界面反应物质地均匀、无脆性异物、不成为复合材料内部缺陷(裂纹源),界面反应可以得到一定控制,等等。因此,改善增强材料与基体的润湿性以及控制界面反应速度与反应产物的数量,防止严重危害复合材料性能的界面或界面层的产生已成为金属基复合材料界面研究的重要内容。目前,改善增强材料与基体之间浸润性、控制界面反应的措施通常采取两种方法,即增强材料的表面改性如涂覆以及基体合金化等。

1. 增强材料的表面处理

各种增强材料的表面性质差异很大,大致可以分为两种类型。第一类增强材料的表面能很低,极不容易被基体熔体所润湿,但又能与某些金属基体发生强烈的界面反应。这类增强材料主要有碳纤维与氧化铝类纤维、颗粒和晶须。第二类增强材料较易于被基体

所润湿,也能与某些金属基体反应,但比第一类稳定得多,主要有碳化硅和碳化硼类增强材料。目前尚未发现既能满足润湿要求又不与金属基体发生界面反应的惰性增强材料。从界面优化观点看,增强材料与基体之间在润湿后又能适当发生界面反应,达到化学结合,有利于增强界面结合力,提高复合材料的性能。

针对不同基体应用合适的材料来进行表面涂覆,表面涂层可以起到以下作用:

- (1)改善增强材料与基体的润湿性和黏着性;
- (2)防止增强材料与基体之间的扩散、渗透和反应的阻挡层;
- (3)作为减轻增强材料与基体之间的热应力集中,防止增强材料在运输和制备时造成的损伤。

目前,在增强材料表面涂覆中比较成功的主要有:硼纤维化学气相沉积(CVD)法涂覆碳化硅,主要用于 B_f/Al 复合材料;硼纤维CVD法涂覆 B_4C ,主要用于 B_f/Ti 复合材料,碳纤维CVD法涂覆 $Ti-B$,主要用于 C/Al 基复合材料。

在增强材料表面涂层时应注意涂层质量,否则会影响其与金属基体的界面结合。尤其要注意涂层应与增强材料结合良好,并均匀覆盖在增强材料的表面而不要造成涂层剥落,也不能使涂层中有孔隙等缺陷。此外,还应注意尽可能降低涂层的成本,以利于推广应用。

2. 金属基体改性

在某些金属基复合材料体系中,采用基体合金中添加某些合金元素以改善增强材料与基体之间的浸润条件或有效控制界面反应的方法为基体改性。基体改性方法有两种:第一种是控制界面反应,在某种确定的增强材料—基体体系中,选择的改性合金元素应使界面发生反应时的反应速度常数尽可能小,以保持第Ⅲ类界面的稳定性;第二种是改善界面浸润性,在基体合金中添加可与增强材料表面进行一定程度的界面反应,从而形成一层很薄的反应层的合金元素,通过形成这层界面层,增加增强材料的表面能,以增加其与基体的润湿性;或者在基体中添加的合金元素尽可能不与增强材料表面发生界面反应,但可降低基体液相的表面能。一般基体改性合金化元素应考虑为与增强材料组成元素化学位相近的元素,因为化学位相近的物质亲和力大,容易发生润湿,此外化学位是推动反应的位能,差别小发生反应的可能性亦小。

3.5.2 界面优化设计

复合材料界面优化设计的含义是对复合材料界面相进行设计及控制,以使整体材料的综合性能达到最优状态。

复合材料界面相应该起到传递应力、黏结与脱黏的双重功能。界面黏结强度应具备一个合适的大小,在某些情况下,随复合材料界面黏结强度逐步提高,材料整体的力学性能出现一个极大值或某些力学性能出现极大值。这一情况有时也与原材料及复合材料制造工艺有关。所以,复合材料界面相的优化条件是一个复杂的因素。界面相优化设计中应考虑的问题及界面相性能的设计有两种不同的见解:界面相的模量应当介于增强体

与基体之间;在保证相当的黏结程度下,界面相的模量应是模量最低的部分,即是韧性的或是柔性的,这种见解的依据是以界面的可变形层理论为出发点。这两种见解尚无定论,但可以肯定的是,界面相的模量如果大于基体和增强体是很不利的,因为在承受外载荷时,高模量的界面首先破坏,不仅起不到传递力的作用,而且会造成裂纹源,形成增强体的低应力破坏。这种情况在金属基复合材料中是不难找到的。同时这种高模量的脆性界面,对外来能量的冲击也有较高的敏感性,易造成外冲击力下的脆性破坏。

复合材料界面的残余应力问题在界面设计中也不能忽视。如何减弱复合材料界面的残余应力及在材料应用中如何利用残余应力,这在材料设计及应用中应慎重考虑。当然,在材料制备过程中,提高增强体及基体界面的相容性,保证充分接触既是界面设计中应优先考虑的问题,也是材料复合的先决条件。

对于聚合物基复合材料,界面反应仅在增强体表面有化学偶联作用的涂层及增强体经非涂层处理后产生反应活性基团时才发生。这种化学黏结作用也是在部分界面的活性区域产生,其他很多区域内仍以物理或物理化学结合为主。因此,复合材料各相间的相容性及浸润的动力学特性显得十分重要。因此,对聚合物基复合材料,往往先考虑的是相间浸润的热力学效果及动力学效果,同时考虑偶联剂的化学功能、物理功能及偶联剂的其他结构因素。

金属基复合材料的特点是界面处往往容易发生两相间反应而形成脆性界面相,或产生合金基体中的某种元素在界面相处的富集现象,这可能造成不利影响。对于这种复合材料的界面相设计,可以从增强体的表面处理或借助基体合金元素的选择来考虑。增强体的表面处理或涂层要考虑改善润湿性和防止或控制界面反应的作用,最好是选择一种对两相起隔离,并对两相均有良好相容性的梯度涂层。合金化也可以提供一个良好的界面效果(防止反应或起韧性层的作用)。对金属基复合材料而言,一个韧性界面层是十分重要的。

当然,在复合材料界面设计中,首先应该注意到材料的应用要求。

3.6 复合材料界面的表征

为了认识复合材料界面的作用,了解界面对材料整体性能的影响,对复合材料界面形态、界面层结构以及界面残余应力的表征很重要。

3.6.1 界面形态的表征

复合材料的界面是具有一定厚度的界面层。界面层厚度和形态与增强体表面性质及基体材料的组成和性质有关,同时也受复合材料的制备工艺和工艺参数的影响。界面形态反映了界面的微结构。通过对界面形态的研究能直观地了解复合材料界面性质与其宏观力学性能的关系。有人通过计算机图像处理技术研究了聚合物基复合材料的界面形态,测出了界面层的厚度,并与复合材料界面性能建立了联系(见表3-2)。通过对透射电子显微分析照片进行图像处理,界面更清晰,能得到更直观的界面信息。

表 3-2 界面层厚度与 CF/PMR-15 的界面剪切强度关系

碳纤维表面处理条件	界面层相对厚度 /nm	界面剪切强度 /MPa
无处理	2.0~3.0	41.4~42.7
空气等离子处理	4.1~5.0	91.0~94.2
接枝 NA 酸酐	6.0~8.0	100.5~101.7

3.6.2 界面层结构的表征

有研究者以 C_f/PEEK 复合材料为模型体系,用 Raman 光谱表征了界面层结构。对涂有 5 nm 厚 PEEK 的碳纤维的研究表明,该体系只有在熔融后才出现明显的 PEEK 谱带(如 1 167.0 cm⁻¹、1 225.9 cm⁻¹),并且碳纤维 Raman 频移在约 1 360 cm⁻¹ 附近的 Raman 谱,芳环伸缩振动信号(约 1 585 cm⁻¹ 附近)也有明显变化。进一步用 Raman 光谱考查 C_f/PEEK 复合材料,例如,增多扫描次数或改变激光波长等可以研究碳纤维 / 线型聚合物界面近程结构这一长期未能解决的问题。

3.6.3 界面残余应力的表征

界面残余应力的表征困难较大,这是因为界面层很薄。目前,测量复合材料中残余应力的方法主要有 X 射线衍射法和中子衍射法。这两种方法的测试原理相同,只是中子的穿透深度比 X 射线更深,可用来测量深层应力。由于参与反射区较大,中子衍射法测得的结果是一较大区域的应力平均值。由于受中子源的限制,中子衍射法还不能普及。X 射线穿透能力有限,X 射线衍射法仅能测定材料表面的残余应力。

鉴于上述两种方法的限制性,国内外学者采用了同步辐射连续 X 射线能量色散法和聚束电子衍射法来测定复合材料界面附近的应力和应变变化。同步辐射连续 X 射线特点是强度高,波长在 1 × 10⁻¹¹~4 × 10⁻⁸ m 的范围内连续可调。因此,该方法既有较好的穿透性,又有对残余应变梯度的高空间分辨率,可测量界面附近急剧变化的残余应力。目前,应用最广的还是传统的 X 射线衍射法。

3.7 复合材料界面结合强度的测量

复合材料的性质与界面性质紧密相关,而界面性质又取决于界面的结合状态、微结构特征以及应力状态,因而全面、确切地表征界面,了解界面性质并进而控制、设计界面是改善复合材料性能的最重要的工作之一。

复合材料界面的结合强度是复合材料界面的一个重要指标,评价复合材料界面的黏结强度、应力分布状态、应力传递、微区应力分布的宏观方法有很多,下面介绍几种常规分析方法。

常规分析主要指测量界面应力状态和黏结强度的模型试验和宏观力学方法。这些

方法可以分为两类:一类为直接测量法,这包括单根纤维或多根纤维的浇注基体模型试验,即拔脱实验;另一类为间接测量法,它包括层间剪切强度试验和弯曲强度试验。

3.7.1 单丝拔出试验

这是测定界面黏结强度较为普遍的方法,将直径为 d 的一根纤维一端埋在基体中,埋入长度为 l ,以 F 的张力拉拔纤维,则纤维与基体的界面剪切应力 τ 起阻碍纤维拔出的作用。埋入纤维长度小时纤维被拔出;埋入纤维长度大时纤维被拉断。试验时纤维拉断表示非界面破坏;纤维从基体中抽出则表示剪切破坏,即界面上纤维与基体脱黏。剪切强度的计算公式如下:

$$\tau = \frac{F}{\pi dl}$$

由拔脱试验测出 l ,即可由上式求出界面剪切强度 τ 。

3.7.2 顶出法

该方法是拔脱试验的派生,适用于测定相对界面黏结强度。试验时在不影响纤维与基体界面黏结的条件下,将拔脱试验的圆片试样两面磨光,以消除因基体对纤维的浸润而向上延伸部分的影响,然后,用高硬度合金钢针将纤维顶出,以顶出强度作为界面黏结的剪切强度 τ ,即:

$$\tau = P_f / 2\pi r \delta$$

式中 τ ——界面剪切强度;

P_f ——顶出载荷;

r ——纤维半径;

δ ——试样厚度。

由于该方法没有考虑纤维顶出时摩擦力的影响,所以测量值往往大于实际界面黏结强度。

3.7.3 临界长度法

此法适合于热塑性基体或延伸率较高的基体,试样制备较为方便。在长方形片状试样的纵向中心预埋一根纤维,然后对试样施加适当的拉伸载荷,载荷将通过界面传递到纤维,并使纤维沿纵向连续地发生断裂,这一现象会一直进行到载荷不能因小段纤维周围界面力的传递使纤维断裂为止。通过光学仪器的放大可将断裂的各段纤维长度一一量出,用统计的方法求出断裂纤维的平均长度 l 。理论上称这些小段纤维中最大的长度为临界长度,试验中往往取平均长度的 $4/3$ 作为临界长度值。根据试验测到的临界长度,就可以推算出界面传递载荷的能力,即界面的剪切强度。纤维的临界长度 l_c 与界面剪切强度 τ 可由下式求出:

$$l_c = (4/3)l$$

$$\tau = \sigma d / 2l_c$$

式中 σ ——纤维的拉伸强度;

d ——纤维直径。

3.7.4 临界黏结能法

这一试验始于1970年,将单根纤维埋入 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的长方形浇注体内,在浇注体中间开一直径为 1.5 mm 的小孔,并使小孔恰好穿过纤维。当对浇注体施加压缩载荷时,由于纤维与基体的压缩模量不同,使基体与纤维的界面上产生剪切应力。当载荷足够大时,单根纤维在小孔的两个端点处首先发生脱黏(通过放大镜放大,可观察到脱黏的发生),记下脱黏时的载荷 σ_r ,此时的界面黏结能 G 可按下式计算:

$$G = \sigma_m^2 E_f d_f / 8 E_m^2$$

式中 E_m, E_f ——基体与纤维的弹性模量;

σ_m ——基体的应力强度;

d_f ——单根纤维的直径。

这一方法的缺点是试样上小孔不易黏准,纤维埋置的垂直度对每一试样端面而言不能完全一致,因此,测量数据也比较分散,故要求测试的试样数较多,以获得较好的测试结果。

近年来,也有人用动态力学性能来评价界面黏结强度。在动态力学性能测试中,界面黏结良好的试样其玻璃化温度 T_g 损耗峰发生分裂,新峰的出现与界面脱黏有关,而界面黏结不良的试样只有单一的 T_g 损耗峰。

3.7.5 纤维拔出长度法

对于纤维增强复合材料,通过测量纤维的拔出长度可以间接测量复合材料的界面结合强度。如图3-1所示,C/Cu(Fe)复合材料因纤维拔出长度最小而具有最高的界面结合强度。

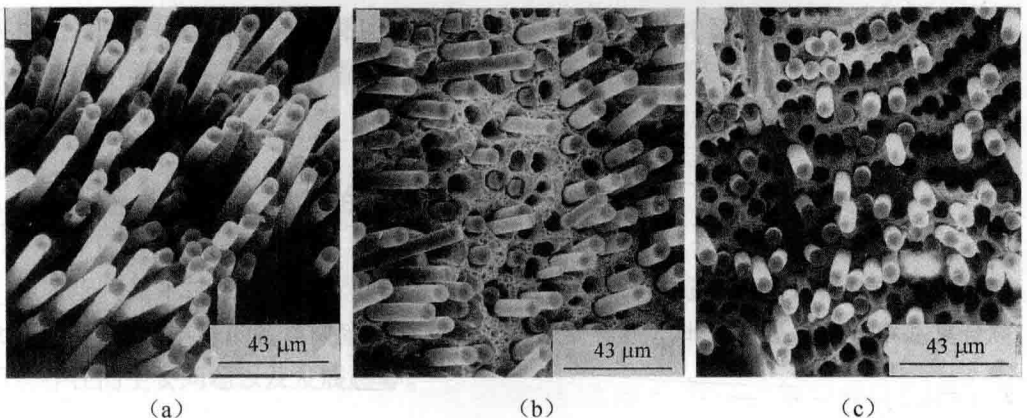
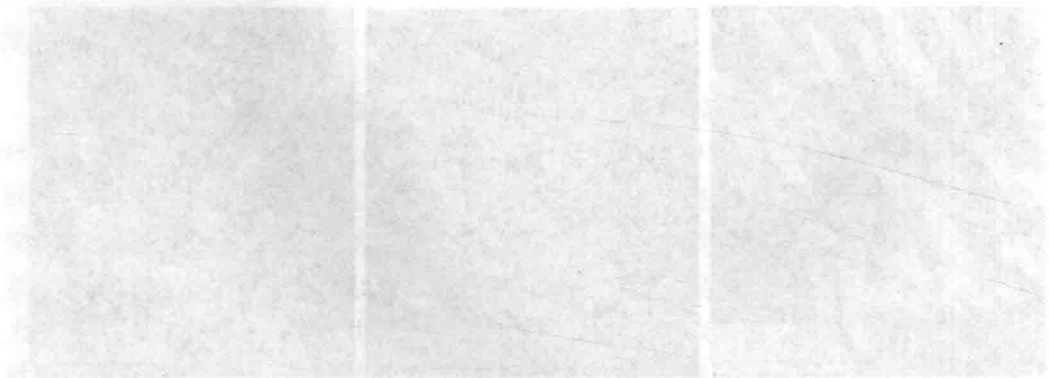


图3-1 不同复合材料的拉伸断口

(a) C/Cu (b) C/Cu(Ni) (c) C/Cu(Fe)^[7]

参考文献

- [1] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [2] 赵玉庭, 姚希曾. 复合材料基体与界面 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991.
- [3] 胡福增, 郑安呐, 张群安. 聚合物及其复合材料的表界面 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [4] 周曦亚. 复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表界面 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.
- [6] 吴人洁. 复合材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [7] WAN Y Z, WANG Y L, LUO H L, et al. Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition[J]. Mater. Sci. Eng, 2000, 288A(1): 26-33.



(d)

口碳纤维/铜基复合材料 (1-3)

(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) (j) (k) (l) (m) (n) (o) (p) (q) (r) (s) (t) (u) (v) (w) (x) (y) (z)

第4章 金属基复合材料

金属基复合材料科学是一门仅有约 50 年发展历史^[1]的相对较新的材料科学,涉及材料表面、界面、相变、凝固、塑性形变、断裂力学等。金属基复合材料的发展与现代科学技术和高技术产业的发展密切相关,特别是航天、航空、电子、汽车以及先进武器系统的迅速发展对材料提出了更高的性能要求,除了要求材料具有一些特殊性能外,还要具有优良的综合性能。这些要求有力地促进了先进复合材料的迅速发展。如航天技术和先进的武器系统的迅速发展,对轻质高强结构材料的需求十分强烈。由于航天装置越来越大,结构材料的结构效率变得十分重要。宇航构件的结构强度、刚度随构件线性尺寸的平方增加,而构件的重量随线性尺寸的立方增加,为了保持构件的强度和刚度就必须采用高比强度、高比刚度和轻质高性能结构材料。此外,随着大规模集成电路器件的发展,集成度越来越高,功率也越来越大,器件的散热成为集成电路发展的关键,因此,需要线膨胀系数小、热导率高的电子封装材料。

单一的金属、陶瓷、高分子等工程材料均难以满足这些迅速增长的性能要求。为了克服单一材料性能上的局限性,充分发挥各种材料特性,弥补其不足,人们已越来越多地根据零件的功能要求和工况条件,设计和选择两种或两种以上化学、物理性能不同的材料按一定的方式、比例、分布结合成复合材料,充分发挥各组成材料的优良特性,弥补其不足,使复合材料具有单一材料无法达到的特殊和综合性能,以满足各种使用需求,并更经济地使用材料。

金属基复合材料正是为了满足上述要求而诞生的。与传统的金属材料相比,它具有较高的比强度与比刚度;与树脂基复合材料相比,它具有优良的导电性与耐热性;与陶瓷材料相比,它又具有较高的韧性和较高的抗冲击性能。这些优良的性能决定了它从诞生之日起就成了新材料家族中的重要一员。它已经在一些领域里得到应用并且其应用领域正在逐步扩大。

4.1 金属基复合材料的发展趋势

随着现代技术的发展以及节能、环保要求的提高,具有特殊性能新材料的需求越来越大,而复合材料本身的特点决定了其将越来越受到重视。本节主要介绍金属基复合材料目前存在的主要问题以及发展趋势。

4.1.1 金属基复合材料目前存在的问题

虽然国内外对金属基复合材料进行了大量研究,但是由于时间比较短,研究还不够充分、系统,尚存在许多问题需要解决,主要是两方面的问题:一是基础理论方面,二是实际应用方面。下面就两方面问题做进一步介绍。

1. 基础理论方面存在的问题

复合材料基础理论方面存在的问题主要是界面设计与控制、稳定性和可靠性、设计理论和设计方法的问题。

1) 界面设计与控制问题

复合材料性能受界面结构影响极大,而界面结构主要受基体材料与增强材料的物理、化学相容性的控制,与基体材料、增强材料以及表面状态、制备工艺方法及参数等密切相关,而且由于界面区域极小且不均匀,给研究带来了很大困难。这种困难主要表现在以下几个方面:界面表征方法不完善、不统一,即使相同的界面采用不同的方法得出的结果也有很大差别;界面设计理论尚未建立起来,界面设计仅靠定性的、直观的有关知识进行,难以达到优化界面设计的要求;界面残余应力的行为认识还不清楚;功能复合材料的复合效应、实现途径以及机理研究缺乏;界面控制理论及实践难度大、进展缓慢。

2) 稳定性和可靠性问题

复合材料性能的稳定性和可靠性问题也是制约复合材料发展和应用的关键问题。至今为止的金属基复合材料研究中,最令人担忧的还是材料性能分散性过大,因此,使得人们对金属基复合材料的可靠性还没有十分的把握。另外,由于组成复合材料的基体、增强体是异类材料,从热力学立场出发,组成复合材料的两个或两个以上组分界面处是不稳定的,一旦条件适宜,构成复合材料的各组分之间的界面将会消失而成为统一体或在界面处生成新的相,使复合材料的性能显著变化,使用的可靠性难以保证。因此,必须对性能不稳定的原因及机理进行研究,确定 MMC 可靠寿命的预测方法,并进一步完善评价、检测和监控的方法。

3) 设计理论和设计方法问题

复合材料的重要特点是材料的设计自由度大,可获得理想的性能或性能组合。从结构上讲,复合材料可在不同层次上进行设计;从性能上讲,可以根据使用要求进行各种组合性能的设计。虽然目前已在强化理论、各种性能的复合准则等方面取得一定成果,但是设计的实验及理论基础尚不完善,多数设计主要靠半经验的方法进行。计算机技术的应用,将进一步促进复合材料设计理论、设计方法的发展。

2. 实际应用方面存在的问题

复合材料的在推广应用(尤其是在交通领域的应用)方面进展缓慢的主要原因是价格问题、性能稳定性和可靠性问题、认识问题。

1) 价格问题

复合材料的价格高,这是限制复合材料推广使用的关键问题之一。造成价格过高的

原因主要是增强材料的成本太高,如 SiC 晶须、各种长纤维的价格是常用工业材料的十几倍。制造工艺复杂、效率低、产量小、工艺装备投资大是导致复合材料制造成本高的另一个原因。因此,研制或选用低成本增强材料、研制新的低成本制造工艺是降低价格的有效途径。各种颗粒增强复合材料、自生复合材料近年来的大量研制和应用也证明了这一点。

2) 性能稳定性和可靠性问题

复合材料性能的稳定性和使用可靠性较差是限制复合材料推广应用的另一重要因素。除了上述理论研究有待加强外,优化制备工艺是实现复合材料性能稳定性的主要途径。

3) 认识问题

由于金属基复合材料研究发展应用的时间比较短,复合材料的相关知识还没有普及,目前只限于从事材料研究的有关人员有所了解,而有材料选用权的有关设计部门及人员对该方面了解较少。因此,加强有关复合材料知识的普及宣传也是促进复合材料在交通领域和其他领域推广应用的重要途径。

4.1.2 金属基复合材料的研究进展和发展趋势

金属基复合材料一直处于快速发展中,老工艺不断改进、价格不断降低,新工艺、新技术不断涌现,应用范围不断拓展。这些新技术有的是从传统技术上发展起来的,有的是源于新概念、新思路,有的则得益于大自然的启发。尽管它们基于不同的原理,从不同结构层次出发,但是都各具特色,在新一代复合材料的制备中发挥了重要的作用。近几年来,金属基复合材料的研究进展和发展趋势主要表现在以下几个方面。

1. 微结构设计的优化及新型复合材料的开发

可设计的自由度大是复合材料的最大特点,也是最大优势,金属基复合材料自然也不例外。因此,通过微结构的优化设计,从而进一步发掘金属基复合材料的性能潜力,或根据特定的应用背景实现其性能指标的最优化配置,并显著降低成本,是金属基复合材料研究的重要发展方向。例如:将梯度功能材料的设计思想引入到金属基复合材料中,产生了金属基梯度复合材料,其目的在于制备一种成分连续变化的材料,从根本上解决了金属基复合材料的界面应力问题,同时又保持了金属基复合材料的复合特性。再如微结构韧化金属基复合材料,是指在非连续增强的金属基复合材料中出现一定数量、一定尺寸、均匀分布的未被增强的基体合金区域,其作为韧化相将会具有阻止裂纹扩展、吸收能量的作用,从而使复合材料的损伤容限得到提高。

2. 结构—功能一体化

在金属基复合材料开发初期,增强是复合的主要甚至是唯一的目的,所以人们将基体合金中所添加的第二相统称为增强相。随后人们认识到增强并不是唯一的目的,有时甚至不是主要目的。第二相加入将对复合材料的线膨胀系数、导热及导电等物理

性能产生影响,从而赋予该复合材料以特定的功能特性,使传统结构材料功能化或实现结构—功能一体化。通过微观结构设计可以使金属基复合材料充分发挥结构—功能一体化的综合优势,例如,用于空间热控构件及电子封装高导热膨胀的碳化硅颗粒或石墨纤维/铝复合材料、用于减振的高阻尼碳化硅或石墨颗粒/铝或镁复合材料、用于电刷的石墨/铜复合材料、用于卫星天线线膨胀系数接近于零的石墨纤维/镁基复合材料等。

3. 工艺技术的低成本化

在金属基复合材料中,连续纤维增强复合材料因成本问题在交通领域的应用非常有限,颗粒增强复合材料则因价格低廉、便于生产而形势看好,因此,低成本化是金属基复合材料重要的发展趋势之一,并有望在交通领域得到广泛的应用。在金属基复合材料制品的成本构成中,工艺成本往往比原材料本身要高得多。所以,研究开发低成本的制备工艺势在必行。

4. 生产规模化和应用扩大化

随着技术的成熟与进步,金属基复合材料的生产已日渐呈现规模化的趋势,在交通领域及其他领域的应用则呈现扩大化趋势。

4.2 金属基复合材料的种类和基体

4.2.1 金属基复合材料的种类

金属基复合材料是以金属为基体,以高强度的第二相为增强体而制得的复合材料。因此,对这种材料可以按基体分类,也可以按增强体进行分类。

1. 按基体分类

1) 铝基复合材料

由于铝为面心立方结构,因此,具有较好的塑性和韧性,再加上它的易加工性、工程可靠性及价格低廉等特点,为其在工程中的应用创造了有利的条件,它是金属基复合材料中应用最广泛的一种基体金属。制造铝基复合材料通常并不是使用纯铝而是使用各种铝合金。这主要是因为铝合金具有更好的综合性能,至于选择何种铝合金材料,要根据实际中对复合材料的性能要求而定。

2) 镁基复合材料

镁基复合材料集超轻、高比刚度、高比强度于一身,该类型材料比铝基复合材料更轻,具有更高的比强度和比刚度,将是航空航天方面的优选材料。镁基复合材料多数以陶瓷颗粒、纤维或晶须作为增强体,如 SiC_p 或 SiC_w/Mg 。石墨纤维增强镁基复合材料与碳纤维、石墨纤维增强铝基材料相比,密度和热膨胀系数更低,强度和模量也较低,但具有较高的导热/热膨胀比值,在温度变化环境中,是一种尺寸稳定性极好的宇宙空间材料。

3) 镍基复合材料

这种复合材料是以镍及镍合金为基体制造的。由于镍的高温性能优良,因此,这种复合材料主要用于制造在高温下工作的零部件。人们研制镍基复合材料的一个重要目的是希望用它来制造燃气轮机的叶片,从而进一步提高燃气轮机的工作温度。

4) 钛基复合材料

钛比任何其他的结构材料具有更高的比强度。此外,钛在中温的时候比铝合金能更好地保持其强度。因此,对飞机结构来说,当速度从亚音速提高到超音速时,钛比铝合金表现出更大的优越性。为了速度的进一步加快,还需要改变飞机的结构设计,采用更细长的机翼和其他翼型,因此,需要高刚度的材料,而纤维增强钛恰好可以满足这种对材料刚度的要求。钛基复合材料中最常用的增强体是硼纤维,这是由于钛与硼的热膨胀系数比较接近,如表 4-1 所示^[2]。

表 4-1 基体和增强体的热膨胀系数

基体	膨胀系数 / ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	增强体	膨胀系数 / ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
铝	23.9	硼	6.3
钛	8.4	涂 SiC 硼	6.3
铁	11.7	碳化铝	4.0
镍	13.3	氧化铝	8.3

2. 按增强体分类

1) 纤维增强金属基复合材料

这类复合材料的增强材料包括长的连续纤维(如硼纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维和碳与石墨纤维等)和短纤维(如 Saffil 氧化铝纤维等)。这类典型的复合材料有硼纤维或碳化硅纤维增强铝基或钛基复合材料、Saffil 氧化铝短纤维增强铝基复合材料等。其中,增强材料绝大多数是承载组分;金属基体主要起黏结纤维、传递应力的作用,大都选用工艺性能(塑性加工、铸造)较好的合金。因而,纤维增强金属基复合材料常作为结构材料使用。长纤维增强金属基复合材料亦称为连续增强型金属基复合材料。在纤维增强金属基复合材料中比较特殊的是定向凝固共晶复合材料,它们中的增强相是和基体共同生长的层片状和纤维状相。大多数纤维增强金属基复合材料作为高温结构材料,如,航空发动机叶片材料;也可以作为功能型复合材料应用,例如,InSb-NiSb 可以作磁、电、热控制元件。

2) 颗粒和晶须增强金属基复合材料

这类复合材料的增强材料包括陶瓷颗粒(如碳化硅颗粒、氧化铝颗粒和碳化硼颗粒)和晶须(如碳化硅晶须、氮化硅晶须和碳化硼晶须等)。其典型的复合材料有碳化硅颗粒增强铝基、镁基和钛基复合材料等,以及碳化钛颗粒增强钛基复合材料(TiC_p/Ti)和碳化硅晶须增强铝基、镁基和钛基复合材料(SiC_w/Al 、 SiC_w/Mg 和 SiC_w/Ti)等。这类复合材料

中增强材料的承载能力尽管不如连续纤维,但复合材料的强度、刚度和高温性能往往超过基体金属,尤其是在晶须增强情况下。由于金属基体对复合材料性能起较大作用,故通常选用强度较高的合金,且一般均进行相应的热处理。这类复合材料既可以作为结构材料,也可以作为结构件中的耐磨件使用。

4.2.2 金属基复合材料的基体

随着现代科学技术的发展,尤其是航空航天技术和我国轨道交通行业的迅速发展,对金属材料的要求越来越高,不仅要求强度高,而且还要求质量轻、高温性能好等。作为轻金属类的铝、镁和钛及其合金,由于其比强度、比模量的优势,作为结构材料在航空航天工业和轨道交通行业得到了广泛的应用,并且常作为金属基复合材料的首选金属基体。

常用的金属基体有铝及铝合金、钛及钛合金、镁及镁合金、铜及铜合金和镍及镍合金等,其中铝和镁及其各自的合金是交通领域使用的主要基体材料。下面主要介绍铝及其合金、钛及其合金和镁及其合金。

1. 铝及铝合金

铝及铝合金是交通行业、航空航天工业、电力工业、石油工业和建筑材料工业中广泛应用的一种金属材料。

铝是具有面心立方结构、没有同素异构转变的有色金属。铝的熔点为 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, 密度为 2.7 g/cm^3 , 仅为钢铁的 $1/3$ 左右。工业纯铝具有以下特性:

- (1) 铝由于具有面心立方结构, 所以其塑性优异, 适合各种形式的冷、热加工;
- (2) 铝的导电、导热性能好, 为铜的 60% 左右, 可作为铜的代用材料制作铝导线;
- (3) 铝的化学活性高, 在大气中铝表面与氧形成一层薄而致密的氧化铝膜, 防止铝继续氧化, 并可采用阳极氧化工艺形成较厚、能着色的氧化膜, 可作建筑装饰材料;
- (4) 铝的强度不高, 不适合作承力大的结构材料使用, 正因如此, 在金属基复合材料中很少采用工业纯铝作基体。

一般作为结构材料使用的铝, 为提高铝的强度, 需要进行合金化, 形成铝合金。在铝合金中, 常用的合金元素有铜、镁、锌、锰和硅等。铝合金的性能和用途各异, 按成分及加工方法的不同可分为两大类: 变形铝合金和铸造铝合金。图 4-1 为各类铝合金在相图上的成分范围^[5]。成分位于 B 点以左的合金, 都可通过加热得到单相固溶体, 塑性变形能力较好, 适于进行冷、热加工, 故这些成分的合金属变形铝合金。由于加工技术的发展, 变形铝合金的成分已扩展至 F 点。变形铝合金的强化途径包括加工硬化、固溶强化、固溶处理 + 自然时效 (或人工时效) 和细晶强化。变形铝合金又可分为不可热处理强化合金和可热处理强化合金: 成分低于 D 点的合金, 只能进行固溶强化; 而成分高于 D 点的合金, 其固溶度可随温度变化, 因而能通过热处理强化。成分高于 E 点的合金为铸造铝合金, 其组织含有共晶体, 流动性好, 易于铸造。铝合金一般通过铸造法获得铸锭或铸件, 亦可通过粉末冶金法获得, 这对铝基复合材料的制备有利。变形铝合金可以

通过塑性变形加工工艺形成各种型材、棒材和板材,特别是薄板和铝箔有利于铝基复合材料的扩散结合工艺。

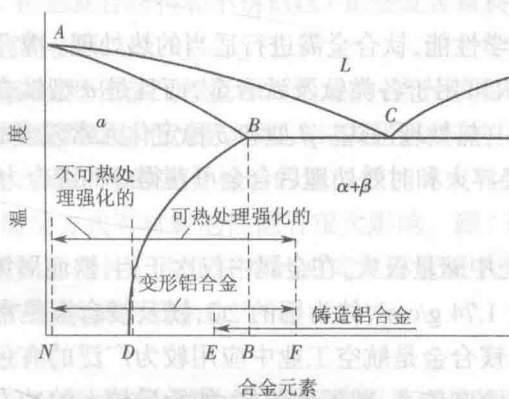


图 4-1 各类铝合金在相图上的成分范围

根据其性能特性,变形铝合金又可分为防锈铝、硬铝、超硬铝和锻铝四大类。防锈铝包括 Al-Mg 系和 Al-Mn 系,牌号为 LF(相应的美国牌号在括号内),如 LF2(5052)、LF21(3003);硬铝为 Al-Cu-Mg 系,牌号为 LY,如 LY12(2024);超硬铝 Al-Mg-Zn-Cu 系,牌号为 LC,如 LC4(7075);锻铝为 Al-Mg-Si-Cu 系,牌号为 LD,如 LD2(6061)、LD10(2014)。

2. 钛及钛合金

钛及钛合金具有质量轻、比强度高、耐高温、耐腐蚀以及低温韧性良好等特点。我国具有丰富的钛矿资源,其储量位居世界前列,约占世界储量的 20%,为发展我国钛工业提供了良好的基础。钛及钛合金的优异性能使之在航空航天工业和军事工业中得到广泛应用,同时在电力、石油化工等工业领域也得到应用,然而钛合金在交通领域的应用因其相对高的价格而受到限制。

钛的密度为 4.51 g/cm^3 ,熔点高达 $1678 \text{ }^\circ\text{C}$,纯钛的热膨胀系数低,仅为 $7.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。钛的导电与导热性差,如钛的导热系数只有铜的 $1/17$ 和铝的 $1/10$,比电阻为铜的 25 倍。钛在大气和海水中有优异的耐蚀性,在硫酸、盐酸、硝酸和氢氧化钠等介质中都很稳定。钛具有同素异构转变: $882 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,为 $\beta\text{-Ti}$ (bcc); $822 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,为 $\alpha\text{-Ti}$ (hcp)。根据成分和特性可将钛分为纯钛及钛合金两类。

纯钛的塑性极好,容易加工成型,虽然强度偏低,但含有氢、碳、氧、铁和镁等杂质元素的工业纯钛抗拉强度可提高到 700 MPa ,并仍能保持良好的塑性和韧性。纯钛的强度可通过冷作硬化和合金化而得到显著的提高,如 50% 的冷变形可使强度提高 60%,经适当合金化和热处理后抗拉强度可达 $1200\sim1400 \text{ MPa}$,因此,钛合金的比强度高于其他常用金属材料,这也是钛合金作为金属基复合材料基体的重要原因。纯钛虽然高温强度差,但合金化后的耐热性显著提高,可以作为高温结构材料使用,如航空发动机的压气机转子叶片等,长期使用最高温度可达 $540 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

钛合金一般按合金元素加入后在退火组织中的作用,分为 α 型[如TA4、TA5、TA6、TA7(Ti-5Al-2.5Sn)]、 β 型[如TB1、TB2(Ti-3Al-Mo-11Cr)]和 $\alpha+\beta$ 型[如TC4(Ti-6Al-4V)]三类。

为了获得最佳的力学性能,钛合金需进行适当的热处理。常用的热处理方式是各类退火、淬火和时效。退火可用于各类钛及钛合金,而且是 α 型钛合金和 β 稳定化元素较少的 $\alpha+\beta$ 型合金的唯一热处理形式。 β 型和 β 稳定化元素较多的 $\alpha+\beta$ 型钛合金可以进行淬火和时效处理,经淬火和时效处理后合金可获得好的综合力学性能。

3. 镁及镁合金

镁属常见元素,地壳中储量极大,在金属中仅次于铝、铁而居第三位。我国镁的资源也很丰富。镁的密度为 1.74 g/cm^3 ,约为铝的 $2/3$,镁及镁合金是常用金属及合金中密度最低的工程材料。镁及镁合金是航空工业中应用较为广泛的有色轻金属结构材料。由于其密度低,比强度、比刚度较高,减振性能好,能承受较大的冲击振动负荷,因此,其在光学仪器、电子工业、机械及交通工业部门也得到应用,并被认为是一种很有前途的轨道交通金属材料。

镁具有密排六方结构,室温和低温塑性较低,但高温塑性好,可进行各类形式的热变形加工。镁的弹性模量在常用金属材料中最低,仅为 44.6 GPa ,但比模量和铝、钛相近。纯镁的强度低,尤其是屈服强度很低,不适合作结构材料使用。通过合金化后,镁合金强度有所改善,特别是屈服强度有明显的提高。

镁合金主要有Mg-Al-Zn系和Mg-Zn-Zr系。镁合金中添加少量的锆可细化晶粒,改善力学和工艺性能。根据生产工艺及性能特点,镁合金分为变形镁合金[牌号为MB,如MB2、MB25(含Mg、Al、Zn、Mn)]和铸造镁合金[牌号为ZM,如ZM3(含Mg、Al、Zn、稀土元素、Zr)],其中,ZM5是国内应用最广泛的Mg-Al-Zn系铸造合金,其特点是强度较高、塑性良好、易于铸造,适合生产各类铸件。

镁合金常用的另一种热处理方式是淬火后人工时效(T6),目的是提高合金的屈服强度,但塑性相应有所下降。T6处理主要应用于Mg-Al-Zn和高锌的Mn-Zn-Zr合金。

4.3 常见金属基复合材料

4.3.1 铝基复合材料

铝基复合材料主要有纤维增强铝基复合材料和颗粒(晶须)增强铝基复合材料。

1. 纤维增强铝基复合材料

纤维增强铝基复合材料包括长纤维增强铝基复合材料和短纤维增强铝基复合材料。长纤维又叫连续纤维。一般情况下,短纤维增强铝基复合材料的力学性能不如连续纤维增强铝基复合材料,但其价格便宜。

1)长纤维增强铝基复合材料

目前长纤维增强铝基复合材料主要有:硼 / 铝复合材料、碳 / 铝复合材料、碳化硅 / 铝基复合材料、氧化铝 / 铝基复合材料和不锈钢丝 / 铝基复合材料。

(1)硼 / 铝复合材料。

硼纤维是由钨或碳丝经化学气相沉积而形成的,直径较粗,具有较高的力学性能,单丝制造工艺成熟。随着硼纤维体积分数增加,铝基复合材料的抗拉强度和弹性模量增高。不同成分的铝基合金与硼纤维的复合材料的室温性能见表 4-2^[5]。硼 / 铝复合材料中纤维直径、纤维方向和铺层方式对材料的性能有很大影响。硼 / 铝复合材料的热膨胀系数主要取决于硼纤维的热膨胀性。由于纤维的纵向热膨胀系数与基体的热膨胀系数差别较大,因此,在界面会产生较高的残余应力(表 4-3)^[6]。

(2)碳 / 铝复合材料。

碳纤维密度小,具有优异的力学性能,是目前作为增强物的高性能纤维中价格最便宜的一种。但在制备复合材料过程中,界面会不可避免地产生 Al_4C_3 ,严重影响复合材料的性能,所以为了减少界面反应,人们采取了多种方法,比如在碳纤维上进行涂层处理,起阻碍作用,一般 SiC 涂层的效果最好, TiN 次之,或在碳纤维表面镀铬、铜或镍等。

表 4-2 硼 / 铝长纤维复合材料的室温纵向拉伸性能

基体	硼纤维的体积分数 /%	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa	纵向断裂应变 /%
2024	47	1 421	222	0.795
	64	1 528	276	0.720
2024T6	46	1 459	229	0.810
	64	1 924	276	0.775
6061	48	1 490	—	—
	50	1 343	217	0.695
6061T6	51	1 417	232	0.735

表 4-3 硼 / 铝复合材料纤维与基体中的残余应力

复合材料的状态	20 ℃ 时的残余应力 /MPa	
	基体中	纤维中
热变形后	+86~+103	-240~-200
加热到 550 ℃后	+66~+99	-210~-153
液氮中冷却后	-117~-90	+210~+272
施加 600 MPa 的拉伸应力后	-150~-134	+313~+350
进行弹性拉伸(600 MPa)和加热到 150 ℃后	+76~+82	-191~-178

碳纤维经过石墨化处理得到石墨纤维增强铝基复合丝,界面产生的 Al_4C_3 较少,

可使复合丝的抗拉强度与理论值比较接近,达到 78%~94%;而碳纤维制的复合丝因 Al_4C_3 含量较高,使其抗拉强度仅为理论值的 28%。碳纤维对复合材料的力学性能影响很大。不同来源的碳纤维,其性能有所不同,表 4-4 是液态金属浸渍法制备的碳纤维增强铝合金的拉伸强度,最后一项是碳与铝反应产物的数量。表中前 4 种纤维都是经高温石墨化处理的石墨纤维,拉伸强度较大,最后一项是未经高温石墨化处理的碳纤维,其拉伸强度大大下降。所以,碳纤维必须经表面涂层后方能作为铝基复合材料的增强体。

表 4-4 液态金属浸渍法制备的碳纤维增强铝合金的拉伸强度^[6]

纤维类型	纤维体积含量 /%	拉伸强度 /MPa	%ROM ^①	Al_4C_3 含量 / 10^{-6}
人造丝 Thoenel50	32	798	91	250
人造丝 Thoenel75	27	812	94	—
沥青基	35	406	78	100
聚丙烯腈基 I	43	805	82	123
聚丙烯腈基 II	29	245	28	> 6 000

① %ROM 是指实际测量值 / 混合定律 (ROM) 的预测值。

(3) 碳化硅 / 铝基复合材料。

碳化硅纤维具有优异的室温和高温力学性能和耐热性,与铝的界面结合较好。目前碳化硅纤维分为有芯和无芯两种。有芯碳化硅纤维单丝性能突出,复合材料性能较好。基体铝经碳化硅纤维增强后,纤维方向抗拉强度非常高,弹性模量也显著提高,在 400 ℃ 以下随温度升高强度降低不太大(图 4-2)^[6]。碳化硅纤维 / 铝复合材料中碳化硅纤维的含量(质量分数)即使只有 30%,其抗拉强度和抗弯强度也分别比特超硬铝高 30% 和 80%。

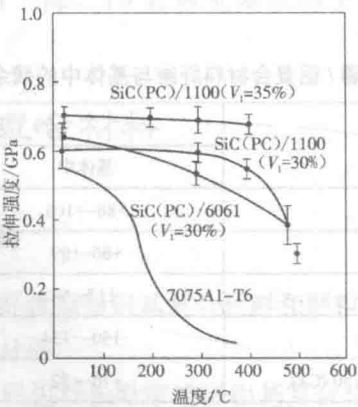


图 4-2 Nicalon SiC 纤维增强铝基复合材料的强度与温度关系

2) 短纤维增强铝基复合材料

短纤维增强铝基复合材料具有增强体来源广、价格低、成型性好等优点。短纤维增强体主要有氧化铝和硅酸铝。在室温下,氧化铝短纤维增强铝基复合材料的拉伸强度并不比铝合金基体高,但是在高温下强度明显高于基体,弹性模量在室温和高温都有较大提高,热膨胀系数减小,耐磨性得到改善,并有良好的导热性。图 4-3 为氧化铝短纤维增强 Al-Si-Cu 合金抗拉强度与温度的关系^[9],温度在 20℃ 以上随机取向的氧化铝短纤维有最好的温度强度。

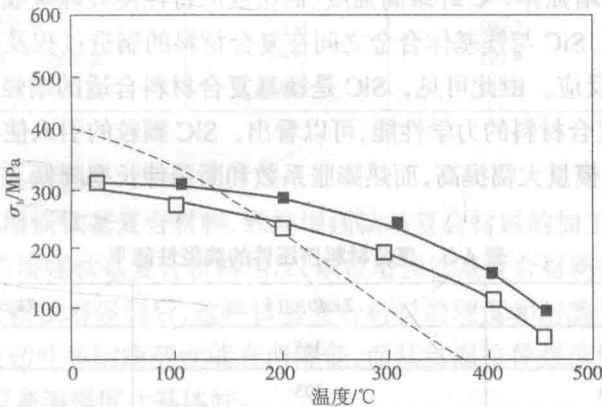


图 4-3 氧化铝短纤维增强 Al-Si-Cu 合金抗拉强度与温度的关系

2. 颗粒(晶须)增强铝基复合材料

颗粒(晶须)增强铝基复合材料的性能优异,可用常规方法制造和加工。增强用的颗粒价格低廉,某些晶须(如 SiC)由于原料价格便宜、制备简单,成本大大降低。因此,这些复合材料的应用前景十分广阔。目前主要使用的有 SiC、 Al_2O_3 颗粒(晶须)增强铝基复合材料。

SiC 颗粒(晶须)增强铝基复合材料具有良好的力学性能和耐磨性能。随着 SiC 含量的增加,其热膨胀系数降低,并低于基体。这些复合材料的韧性低于基体,但高于连续纤维增强铝基复合材料,而且其刚度比基体提高很多。由于 SiC 的硬度很高,使得这种复合材料的硬度大大提高,耐磨性也相应提高。

颗粒增强铝基复合材料的拉伸强度和弹性模量也比基体高,且随着 SiC 颗粒含量的增加,其拉伸强度和弹性模量均有较大提高。一般来说,增强颗粒的尺寸越小,复合材料的强度越高。相同含量的颗粒增强铝基复合材料的强度比同含量的晶须增强铝基复合材料要高。

4.3.2 镁基复合材料

镁基复合材料是同类金属复合材料中比强度和比模量最高的一种,同时具有较好的尺寸稳定性,在某些介质中耐蚀性能优异,因此,具有良好的应用前景。但由于价格昂贵,其目前主要用于航天航空领域,在交通领域的大规模应用还未真正开始。

镁合金复合材料的增强体要求物理、化学相容性好, 尽量避免增强体与基体之间的界面反应, 润湿性良好。常用增强体主要有 C 纤维、Ti 纤维、B 纤维、SiC 晶须、B₄C 颗粒、SiC 颗粒等。但镁及镁合金比铝及铝合金化学性质更活泼, 考虑到增强体和基体之间的润湿性、界面反应等情况, 镁基复合材料所用增强体与铝基复合材料不太相同。如 Al₂O₃ 是铝基复合材料常用增强体, 但它与 Mg 会发生反应, 降低其与基体之间的结合强度; 而且常用的 Al₂O₃ 中含有少量 SiO₂, SiO₂ 与 Mg 发生剧烈反应, 生成 Si, 剩余的 Mg 再和 Si 发生反应生成危害界面结合强度的 Mg₂Si 沉淀。所以, 镁基复合材料很少用 Al₂O₃ 短纤维、晶须或颗粒作为增强体。C 纤维高强度、低密度的特性使其理应成为镁基复合材料最理想的增强体之一。SiC 与镁基体合金之间在复合材料的制造过程及高温固溶处理中都没有发生界面化学反应。由此可见, SiC 是镁基复合材料合适的增强体。表 4-5 给出了 SiC 颗粒增强镁基复合材料的力学性能, 可以看出, SiC 颗粒的引入使得复合材料的拉伸强度、屈服强度以及模量大幅提高, 而热膨胀系数和断裂伸长率降低。

表 4-5 复合材料挤压件的典型性能^[5]

材料	ZK60A-T5	ZK60A-T5/20%SiC
拉伸强度 /MPa	365	613
屈服强度 /MPa	303	517
断裂伸长率 /%	11	1.2
弹性模量 /GPa	44.8	96.5
热膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	24.3	14.4
密度 /(g/cm ³)	1.83	2.11

4.3.3 钛基复合材料

钛合金密度小、强度高、耐腐蚀, 在 450~650 ℃温度范围仍具有高强度。利用纤维强化和颗粒强化后, 钛基复合材料可进一步提高使用温度。

1. 连续纤维增强钛基复合材料

该类材料要求增强纤维与基体的热膨胀系数的差别要小, 以减小因热膨胀系数不匹配造成的应力而形成的微裂纹。增强纤维主要采用不易与钛反应的 SiC、TiC 系或 SiC 包覆碳纤维, 还有耐高温金属纤维。

SiC 纤维增强钛基复合材料的使用温度实际上只能达到 600~800 ℃, 其高温承载能力主要取决于 SiC 纤维。一般 SiC 纤维增强钛基复合材料的纵向弹性模量、拉伸、蠕变强度都得到明显改善, 但因横向负载主要由基体与增强剂的界面承担, 故其横向性能大大低于基体材料。含 35%SiC 纤维的钛基复合材料其横向的拉伸强度和蠕变强度只有单质基体材料的 1/3~1/2。弱界面连接有助于阻碍疲劳裂纹生长, 而牢固的界面对提高横向强度有利。因此, 为了获得横向强度和疲劳裂纹扩展抗力的最佳匹配, 必须优化界面连接模

式,使纤维与基体的界面结合适中,这也有利于材料保持较高的断裂韧性。表 4-6 为 SiC 纤维增强钛基复合材料的力学性能,从表中可以得到该材料比基体钛合金的拉伸强度和弹性模量都有较大提高,而且由于 SiC 的密度比基体钛合金小,实际上复合材料的比强度和比模量都有所提高。

表 4-6 SiC 纤维增强钛基复合材料的力学性能^[6]

材料	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%
SiC/Ti-6Al-4V(35%) 制造态	1 690	186.2	0.96
905 ℃,7 h 热处理	1 434	190.3	0.86
SiC-15V-3Sn-3Cr-3Al 制造态	1 572	197.9	—
(38%~41%)480 ℃,16 h 热处理	1 951	213.0	—

2. 颗粒增强钛基复合材料

相对于 SiC 纤维增强钛基复合材料,颗粒增强钛基复合材料的加工制造工艺比较经济、简便。与 SiC 纤维增强钛基复合材料相反,颗粒增强钛基复合材料呈各向同性,在钛及钛合金基体中加入颗粒增强剂后,这种钛基复合材料的硬度和耐磨性能、刚度都得到明显改善,塑性、断裂韧性和耐疲劳性能有所降低,而其室温拉伸强度与基体较接近,有的甚至还不如基体,但高温强度比基体好。

4.3.4 镍基复合材料

镍基复合材料最有前途的应用并不是在交通领域,它是燃气涡轮发动机叶片的重要候选材料,因为这种零部件需要耐较高的温度,因而需采用像镍基复合材料这样的耐热材料。由于制造和使用温度较高,制造复合材料的难度和纤维与基体之间反应的可能性都大幅度增加。

镍基复合材料的主要基体有纯镍、镍铬合金、镍铝合金等。Ni₃Al 合金常用作镍基复合材料的基体,因为它的屈服强度具有反常的稳定关系,在 600 ℃左右达到峰值;其次,用 B 微合金化后可大大改进其塑性;此外,它的密度也低于传统的镍基高温合金。Ni₃Al 合金也被用作镍基复合材料的基体,因为它具有高熔点(1 640 ℃)、低密度(5.869 g/cm³)及极佳的抗氧化性;而增强体主要是 Al₂O₃ 和 SiC 颗粒、晶须、纤维, TiC 和 TiB₄ 颗粒及钨丝等。

Ni₃Al 与 Al₂O₃ 反应程度很小,因此,很适合用 Al₂O₃ 纤维来增强 Ni₃Al,形成的复合材料的屈服强度与基体相当或有所提高,而延伸率几乎均比基体小。例如,用 B 微合金化的 Ni₃Al 的屈服强度为 314 MPa,延伸率为 21.9%,而用热压法加 5%(体积)Al₂O₃ 纤维后复合材料的屈服强度增加为 396 MPa,延伸率则下降为 4.6%。

用 25%(体积)Al₂O₃ 颗粒增强 Ni₃Al 基体复合材料在 600 ℃以上的高温屈服强度大大提高。若把密度下降因素(12%)考虑进去,则复合材料 800 ℃比屈服强度比基体提高 40% 以上(图 4-4)。

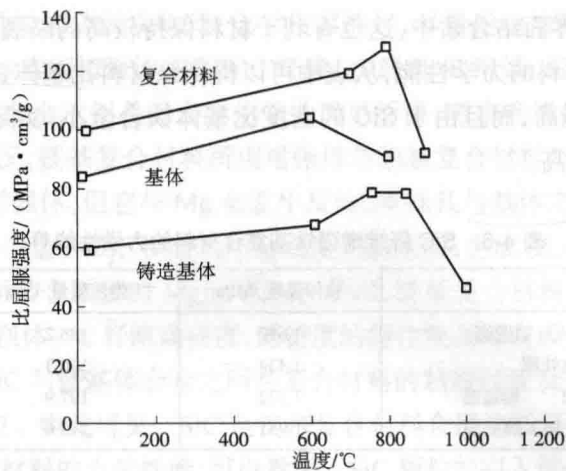


图 4-4 Al₂O₃/Ni₃Al, Ni₃Al 基体(真空热压+热挤压)以及铸造 Ni₃Al 的比屈服强度和温度的关系^[6]

到目前为止,对 Ni₃Al 基体合金强化效果最好的增强剂是 TiC 颗粒。Funchs 采用真空热压、热等静压再热挤压的工艺生产了 25%(体积)TiC 颗粒增强的 Ni₃Al 基复合材料。此复合材料在所有测试温度下屈服强度和弹性模量都优于基体合金,且与基体一样的屈服强度具有反常温度关系,但复合材料的延伸率下降,其塑性降低(见表 4-7)。

表 4-7 TiC/Ni₃Al 复合材料及其基体的拉伸性能^[6]

材料	温度 /°C	屈服强度 /MPa	延伸率 /%	弹性模量 /GPa
Ni ₃ Al 合金	27	690	9.2	221
	600	724	10.0	163
	760	539	10.4	102
	850	345	10.3	61
	1 000	31	89.0	15
TiC/Ni ₃ Al 复合材料	27	777	0.4	248
	600	817	0.4	194
	760	599	1.0	135
	850	425	1.5	90
	1 000	83	22.4	67

4.3.5 铜基复合材料

目前铝基复合材料及其制品在金属基复合材料中占主导地位,铜基复合材料的研究虽然不占主导地位,但近年来也受到人们的重视。现在有许多关于碳—铜复合材料的报道,证明它有一系列的优异性能,如可利用其低膨胀系数和优良的导电、导热、延展性和耐磨性等制造功能元件,大规模集成电路基板,电刷、触头及其他导电滑块;耐磨自润滑轴承和其他耐磨件等。可见,铜基复合材料在轨道交通领域具有重要的应用前景。但是由于铜的熔点高,制造难度大;此外,由于铜基体与金属基复合材料的主要增强体润湿性

差,所以影响了对它的开发和研究^[7]。随着人们对界面结构认识的提高及改善润湿性方法的采用,铜基复合材料的开发和应用将具有广泛的前景。

碳—铜基复合材料除了具有铜基复合材料的共同特点外,还具有优良的高温力学性能,可根据增强体的体积将热膨胀系数减到接近零。这种复合材料的成本比钛低,密度比钢小,且易加工,因此,碳—铜基复合材料受到人们的广泛关注,尤其是在轨道交通领域的应用更是受到重视。

4.4 金属基复合材料制备工艺

金属基复合材料的制备工艺方式、工艺过程以及工艺参数的控制对金属基复合材料的性能有很大的影响,因此制备工艺一直是金属基复合材料的重要研究内容之一。金属基复合材料的工艺研究主要有以下五方面:

- (1)金属基体与增强材料的结合方式和结合性;
- (2)金属基体 / 增强材料界面和界面产物在工艺过程中的形成及控制;
- (3)增强材料(相)在金属基体中的均匀分布;
- (4)连续纤维在制备工艺过程中损伤的控制;
- (5)工艺参数优化,复合材料的性能和成本。

人们曾通过对金属材料制备工艺和加工方法的研究寻求适用于金属基复合材料的制备工艺。表 4-8 列出目前常用的金属基复合材料的制备工艺方法。

表 4-8 金属基复合材料主要制造方法及适用范围^[8]

类别	制造方法	适用体系		典型的复合材料产品
		增强材料	金属基体	
固 态 法	粉末冶金法 热压固结法 热轧法 热拉法	SiC _p , Al ₂ O ₃ , SiC _w B, SiC, C, W C, Al ₂ O ₃	Al, Cu, Ti Al, Ti, Cu Al	SiC _p /Al, SiC/Al, TiO ₂ /Ti, Al ₂ O ₃ /Al 等 B/Al, SiC/Al, SiC/TiC/Al 等零件、管、板等 C/Al, Al ₂ O ₃ /Al 棒、管
液 态 法	挤压铸造法 真空压力浸渍法 搅拌法 共喷沉积法	C, Al ₂ O ₃ , SiC _p 等纤维、晶须、短纤维 各种纤维、晶须、颗粒增强材料 Al ₂ O ₃ , SiC _p 短纤维 SiC _p , Al ₂ O ₃ , B ₄ C, TiC 等颗粒	Al, Zn, Mg, Cu 等 Al, Mg, Cu, Ni 合金 Al, Mg, Zn Al, Ni, Fe 等合金	SiC _p /Al, SiC/Al, C/Al, C/Mg 等零件、板、锭 C/Al, C/Cu, C/Mg, SiC _p /Al 等零件、板、锭 铸件、锭坯 SiC _p /Al, Al ₂ O ₃ /Al 等板坯、管坯、锭坯零件
其 他 方 法	反应自生成法 电镀及化学镀法 热喷涂法	SiC _p , B ₄ C, Al ₂ O ₃ , C 纤维 SiC _p 颗粒	Al, Ti Ni, Cu 等 Ni, Fe	铸件 表面复合层 管、棒等

由表 4-8 可以看出,制备金属基复合材料的方法多种多样。实际上要把金属基复合材料的制备方法准确地进行分类,目前尚无统一标准。但为了便于介绍金属基复合材料

的制备工艺,根据各种制备方法的基本特点,主要把金属基复合材料的制备工艺分为三大类,即固态法、液态法和其他制造方法。

4.4.1 固态法

1. 粉末冶金法

粉末冶金法是一种成熟的工艺方法,用于制造各种尺寸精密的零件。这种方法适合于批量生产,可直接做出尺寸、形状准确的零件,减少了后续加工,工艺灵活性大。该法主要用于制造颗粒、晶须、短纤维增强金属基复合材料。

在粉末冶金法中合金粉末相增强物(颗粒、晶须、短纤维)可以按所需要的任何比例混合,增强物的含量不受工艺方法的限制,所选用的增强物尺寸的大小也可以在较大范围内选择。例如,美国 DWA 公司用粉末冶金法制造出不同铝合金和不同颗粒(晶须)含量的铝基复合材料,并制成各种零件、管材、型材和板材,具有很高的比强度、比模量和耐磨性,用于汽车、飞机、航天器等零件,其工艺过程如图 4-5 所示 [9]。

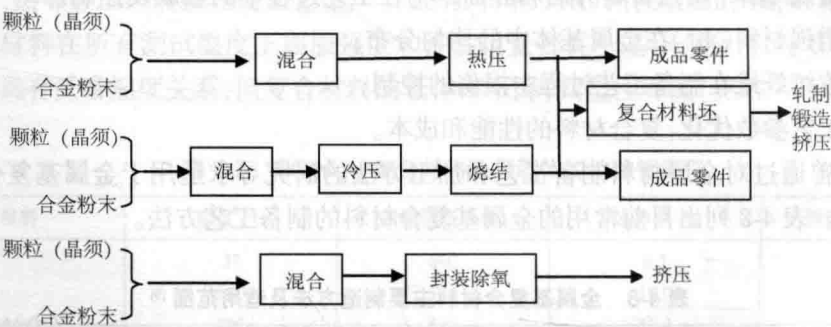


图 4-5 粉末冶金制造金属基复合材料的工艺流程

粉末冶金法也可用于制造钛基、金属间化合物基复合材料。用 TiC 颗粒增强 Ti_6Al_4V 合金的方法是将 TiC 颗粒与钛合金粉混合均匀后,经冷热等静压制成 TiC/Ti-6Al-4V 复合材料。该材料含 10% 的 TiC 颗粒,其 650℃ 高温弹性模量提高了 15%,使用温度提高了 100℃。粉末冶金法既可制造复合材料零件,也可制造复合材料坯料,供进一步挤压、轧制、锻造用。合金粉末和增强物混合均匀是整个工艺的关键,必须采用有效的方法。这种工艺过程的成本比铸造法制造颗粒增强金属基复合材料要高,但零件批量大,成本可相对降低。

2. 热压法

热压法和热等静压法亦称扩散黏结法,是加压焊接的一种,因此,有时也称为扩散焊接法。它是在较长时间的高温及不大的塑性变形作用下依靠接触部位原子间的相互扩散进行的。热压工艺通常要求先将纤维与金属基体制成复合材料预制片,然后将预制片按设计要求裁剪成所需要的形状,层叠排布(纤维方向),视对纤维体积含量的要求,在叠层时添加基体箔,将叠层放入模具内,进行热压加压,最终制得复合材料或者零件。

复合材料预制片的来源有:用等离子喷涂法制得的粗直径纤维/金属预制片,用液态

金属浸渍法制得的小直径的一束多丝纤维/金属预制片,用离子喷涂法制得的预制片,将纤维用易挥发黏结剂贴在金属箔上得到的预制片。前三种预制片中基体与纤维已经基本复合好。后一种预制片中基体与纤维完全没有复合,这种预制片称为“生片”。生片中的黏结剂要求在热压加热的前期完全挥发,不留残物。

根据工艺特点,热压法分为模内热压、分步热压和动态热压等几种。热压法是目前制造直径较大的硼纤维和碳化硅纤维增强铝钛基复合材料的主要方法,其产品作为航天飞机主要框架承力柱、发动机叶片、火箭部件等已得到应用。热压法也是制造钨丝/超合金、钨丝/铜等复合材料的主要方法之一。在轨道交通领域,热压法是制造导电耐磨铜基复合材料零部件的主要方法(图4-6)。

3: 热等静压法

热等静压也是热压的一种,用惰性气体加压,工件在各个方向上受到均匀压力作用。热等静压的工作原理及设备简图如图4-7所示。即在高压容器内装置加热器,将金属基体(粉末或箔)与增强材料(纤维、晶须、颗粒)按一定比例混合或排布或用预制片叠层后,放入金属包套中,抽气密封后装入热等静压装置中加热、加压,复合成金属基复合材料。热等静压装置的温度可在数百摄氏度到2000℃范围内选择,工作压力可高达100~200 MPa。

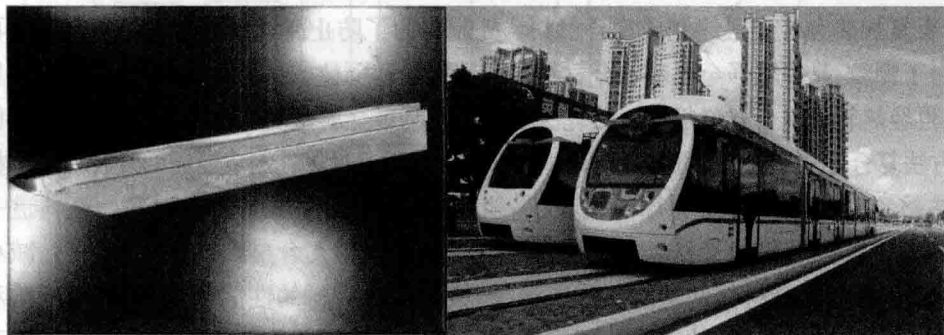


图4-6 采用热压法制备的城市有轨机车使用的导电耐磨铜基复合材料

热等静压制造金属基复合材料工艺过程中温度、压力、保温保压时间是主要工艺参数,温度是保证工件质量的关键因素,一般选择的温度低于热压温度,以防止严重的界面反应。压力是根据基体金属在高温下变形的难易程度而定,易变形的金属压力选择低一些,难以变形的金属则压力选择高一些。保温时间主要根据工件的大小来确定,工件越大保温时间越长,一般为30 min到数小时。

热等静压工艺有三种:极限升压后升温,其特点是无须将工作压力上升到最终所要求的最高压力,随着温度升高,气体膨胀、压力不断升高直至达到所需要的压力,这种工艺适合于金属包套工件的制造;先升温后升压,此工艺对于用玻璃包套制造复合材料比较合适,因为有效传递压力;同时升温升压,这种工艺适合于低压成型、装入量大、保温时间长的工件制造。

热等静压适用于多种复合材料的管、筒、柱及形状复杂零件的制造,特别适用于钛、

金属间化合物、超合金基复合材料。其产品的组织均匀致密,无缩孔、气孔等缺陷,形状、尺寸精确,性能均匀。热等静压法的主要缺点是设备投资大、工艺周期长、成本高。

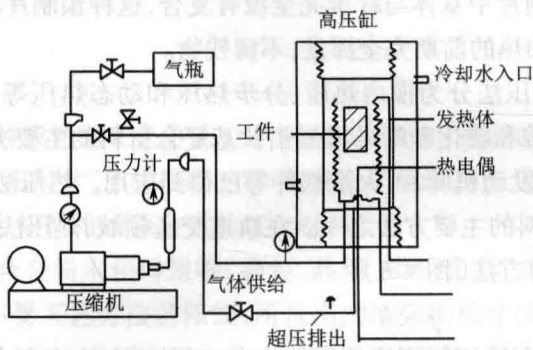


图 4-7 热等静压工作原理和设备简图

4. 热轧法、热挤压法和热拉法

热轧法可以将已复合好的颗粒、晶须、短纤维增强金属基复合材料热轧成板材,也可将由金属箔和连续纤维组成的预制片经热轧制成复合材料,在后一种情况下热轧过程主要是完成金属基体与增强纤维之间的黏结。为了提高黏结强度,常在纤维表面涂上银、镍、铜等金属涂层,经反复加热和轧制最终制成复合材料。轧制时为了防止高温氧化常将钢板包覆后再轧制。对于颗粒、晶须增强金属基复合材料也可用铝粉和颗粒或晶须混合均匀,先经过热压成坯料,再经热轧成复合材料板材。热轧法主要用来制造金属基复合材料板材,特别是将已用其他方法复合好的颗粒、晶须增强金属基复合材料坯料通过热轧制成所需的复合材料板材。

热挤压法和热拉法主要用于颗粒、晶须、短纤维增强金属基复合材料。坯料进一步形变加工成各种形状的管材、型材、棒材、线材等,以改善复合材料的组织均匀性,减小和消除缺陷,提高复合材料的性能。经挤压、拉拔后复合材料的性能明显提高,短纤维和晶须还有一定的择优取向,轴向抗拉强度提高很多。热挤压法和热拉法制造金属丝增强金属基复合材料是一种很有效的方法:将基体金属坯料钻长孔,将增强金属制成棒装入基体金属的空洞中,密封后热挤压和热拉成复合材料棒;也有将增强纤维与基体金属粉或箔混合排布,然后装在金属管或筒中,密封后热挤压或热拉成复合材料管材或棒材。

4.4.2 液态法

液态法亦称熔铸法,包括压铸、半固态复合铸造、液体渗透以及搅拌法和无压渗透法等,这些方法的共同特点是金属基体在制备复合材料时均处于液态。

液态法是目前制备颗粒、晶须和短纤维增强金属基复合材料的主要工艺方法。与固态法相比,液态法的工艺及设备相对简单,和传统金属材料的成型工艺(如铸造、压铸等方法)非常相似,制备成本较低,因此,液态法得到较快的发展。

1. 挤压铸造法

挤压铸造法是通过压缩机将液态金属强行压入增强材料的预制件中以制造复合材

料的一种方法,其工艺流程如图 4-8 所示^[10]。其过程是先将增强材料制成一定形状的预制件,经干燥预热后放入模具中,注入熔融金属,用压头加压,压力为 70~100 MPa,液态金属在压力下侵入预制件中,并在压力下凝固,制成接近最终形状和尺寸的零件,或者供用塑性成型法二次加工的锭坯。预制件的质量,模具的设计,预制件预热温度、熔体温度、压力等参数的控制是得到高性能复合材料的关键。

挤压铸造的压力比真空压力浸渍的压力大得多。因此,要求预制件具有高的力学强度能承受高的压力而不变形。在制造纤维预制件时加入少量的颗粒不但能够提高预制件的力学强度,还能防止纤维在挤压过程中发生偏聚,最终保证纤维在复合材料中分散均匀。

挤压铸造法主要用于制造陶瓷短纤维晶须增强铝、镁基复合材料零部件,形状、尺寸均可接近零部件的最终尺寸。二次加工量小,成本低。该方法也可用于制备金属基复合材料锭坯。这类锭坯可通过挤压、锻造等二次加工方法制造成金属基复合材料。用此种方法制备的陶瓷纤维增强铝基复合材料活塞已得到大量应用。高压可以促进熔体对增强材料的润湿,增强材料不需要进行表面处理,熔体与增强材料在高温下接触的时间短,因此,也不必担心发生严重的界面反应。

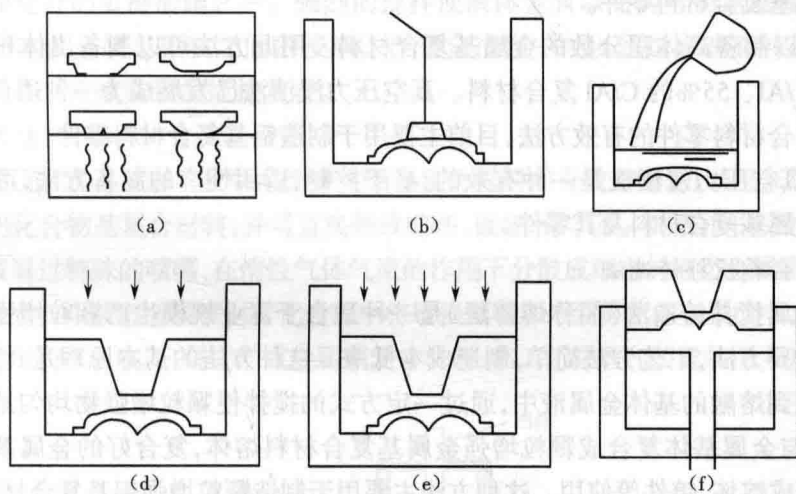


图 4-8 挤压铸造法工艺流程

(a) 预制件预热 (b) 预制件放入模具内 (c) 注入液态金属 (d) 加压渗入金属 (e) 加压保压凝固 (f) 取出

2. 真空压力浸渍法

真空压力浸渍法是采用高压惰性气体将液体金属压入由增强物制成的预制件,制备金属基复合材料零件的一种有效方法。真空压力浸渍法发展至今主要有三种形式:底部压入法、顶部注入法和顶部压入法。

真空压力浸渍法制备金属基复合材料工艺过程中,预制件的制备和工艺参数的控制是制备高性能复合材料的关键。金属基复合材料中纤维、颗粒等增强物的含量(体积分数)、分布、排列方向是由预制件决定的。预制件需有一定的抗压缩变形能力,防止在液态金属浸渍时预制件中的增强物发生位移,形成增强物密集区和富金属基体区。

真空压力浸渍工艺过程中,主要的工艺参数包括:预制件预热温度 T_p 、金属熔体温度 T_m 、浸渍压力和冷却速度,其中,预制件预热温度 T_p 和熔体温度 T_m 是影响浸渍是否完全和界面反应最主要的因素。从浸渍角度分析,金属熔体温度越高,液态金属的流动性越好,越易填充到预制件中去;预制件温度越高,金属熔体越不会因渗入预制件而迅速冷却凝固,这样可以保证浸渍充分。

真空压力浸渍法制备金属基复合材料有以下特点。

(1)适用面广。可用于铝基、镁基、铜基、锌基、镍基、铁基等金属基复合材料,可适用于碳纤维、硼纤维、氧化铝、碳化硅等连续纤维和短纤维、晶须、颗粒增强物,其形状、尺寸、体积分数基本上不受限制,可在较大范围内变化;也可用这种方法制造混杂增强复合材料。

(2)可直接制成金属基复合材料零件。适于制造形状复杂的零件,一次成型,基本上无须进行后续加工。

(3)浸渍在真空中进行,压力下凝固,基本上无气孔、疏松等铸造缺陷,组织致密,性能好。

(4)工艺简单,工艺参数易于控制。可针对不同类型的复合材料、不同的增强物和基体金属的化学特性,较严格地控制温度、压力等工艺参数,避免严重的界面反应,制取高性能的金属基复合材料零件。

(5)可以制备高体积分数的金属基复合材料。用此方法可以制备出体积分数高达75%的 SiC_p/Al 、55%的 C/Al 复合材料。真空压力浸渍法已发展成为一种适合于批量生产金属基复合材料零件的有效方法,目前主要用于制造铝基复合材料零件。

总之,真空压力浸渍法是一种有效的、易于控制、适用性广的制备方法,可以制备出高性能的金属基复合材料及其零件。

3. 液态金属搅拌铸造法

液态金属搅拌铸造法(简称熔铸法)是一种适合于工业规模生产颗粒增强金属基复合材料的主要方法,工艺方法简单,制造成本低廉。这种方法的基本原理是:将颗粒增强物直接加入到熔融的基体金属液中,通过一定方式的搅拌使颗粒增强物均匀地分散在金属熔体中,与金属基体复合成颗粒增强金属基复合材料熔体,复合好的金属基复合材料熔体可浇铸成锭坯、铸件等使用。这种方法主要用于制造颗粒增强铝基复合材料,成为颗粒增强铝基复合均匀材料的主要方法。液态金属搅拌法制造颗粒增强金属基复合材料的主要困难在于如下方面。

(1)加入的增强颗粒尺寸细小,一般在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$,与金属液体的浸润性差,不易进入金属或在金属中容易团聚。

(2)强烈的液态金属搅拌容易造成金属液体氧化和大量吸气。因此,各种液态金属搅拌法均考虑采用不同的工艺措施和装置来改善与金属熔液的浸润复合,防止金属的氧化和吸气。

主要工艺措施有如下几种。

(1)在金属熔体中添加合金元素,改善浸润性。合金元素可以降低金属熔体的表面张力,可以是一种表面活性物质吸附在陶瓷颗粒表面,也可以与颗粒发生化学反应,在表

面上生成一层容易被熔体浸润的化合物,因此,是改善润湿性的有效措施。例如:在铝熔体中加入钙、镁、锂等元素可以明显降低熔体的表面张力,提高对陶瓷颗粒的润湿性,有利于陶瓷颗粒在熔体中分散,促进它们的复合。

(2)颗粒增强物表面处理。增强颗粒表面在使用前往往被各种有机物污染或吸附了水分,对被熔体润湿和在熔体中的均匀分布非常有害,为此,复合前必须对颗粒进行处理,去除有害吸附物以改善与金属液的浸润。比较简单有效的方法是将颗粒进行加热处理,在高温下使有害物质挥发去除,同时在表面形成极薄的氧化层。如 SiC 颗粒经高温氧化,在表面上形成一层 SiO_2 层,在复合过程中与铝液反应改善了 SiC 颗粒与铝熔体的浸润;也可在颗粒表面涂覆 Ni、Cu 等金属涂层以改善浸润性,但不经济。

(3)复合过程的气氛控制。为了防止液体金属的氧化和吸气,对复合过程的气氛控制十分重要。液体金属氧化生成的氧化膜阻止金属与颗粒的混合和浸润,大量气体的吸入又会造成大量的气孔,使复合材料的质量大大下降。一般采用真空、惰性气体保护以及其他有效措施来防止复合过程中气体的吸入和金属熔体的氧化。

(4)有效的机械搅拌。在液态金属搅拌铸造法中,有效的搅拌是使颗粒与金属液均匀混合和复合的关键措施之一。强烈的搅拌使液体金属以高的剪切速度流过颗粒表面,能有效地改善金属与颗粒之间的浸润。在复合过程中可以通过高速旋转的机械搅拌或超声波搅拌来完成有效的搅拌复合。

4. 共喷沉积法

共喷沉积法是制造各种颗粒增强金属基复合材料的有效方法,可以用来制造铝、铜、镍、铁金属间化合物基复合材料,并可直接制成锭坯、板坯、管子等。共喷沉积法的基本原理是:液态金属通过特殊的喷嘴,在惰性气体气流的作用下分散成细小的液态金属雾化(微粒)流,喷射向衬底。在液态金属喷射雾化过程中将增强颗粒加入到雾化的金属流中,与金属液滴混合在一起沉积在衬底上,凝固形成金属基复合材料,其工艺原理和装置如图 4-9 所示^[1]。

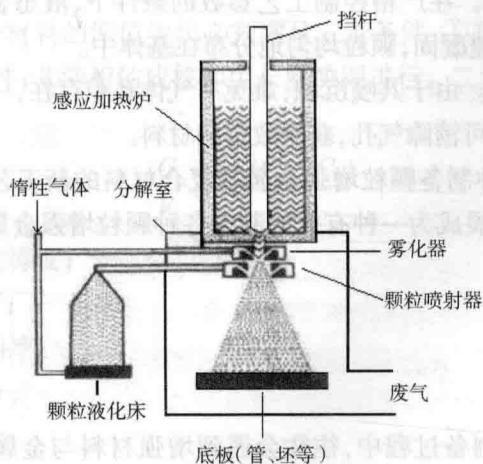


图 4-9 共喷沉积法工艺原理图

共喷沉积法包括基体金属熔化、液态金属雾化、颗粒加入以及金属雾化(液滴)流与颗粒混合沉积和凝固结晶等工艺过程,整个工艺过程是在极短的时间内完成的一个动态过程。其主要工艺参数有:熔体金属温度、气体压力、流量、速度、颗粒加入速度、沉积底板温度等。这些因素均十分敏感地影响复合材料的质量。对于不同的金属基复合材料均有最佳的工艺参数,需十分严格地控制。液态金属雾化是共喷沉积制备复合材料的关键工艺过程,它决定了液态金属雾化的熔滴尺寸大小和粒度分布、熔滴的冷却速度。共喷沉积法制造颗粒增强金属基复合材料是一个动态工艺过程,颗粒连续均匀加入对金属基复合材料中颗粒的均匀分布十分重要,采用的加入方式必须使颗粒能均匀地分散在雾化金属流中,颗粒的加入量、加入速度必须稳定,加入颗粒量的波动直接影响金属基复合材料坯料内颗粒含量和分布的波动,造成复合材料性能的不均匀性。雾化金属熔滴与颗粒增强物混合沉积和凝固过程是最终形成复合材料的关键过程之一。在此过程中最终完成颗粒与金属的沉积和凝固。沉积和凝固是个动态过程,为了使沉积的金属基复合材料熔体迅速凝固,又必须使沉积表面保持一层薄的液态金属膜,为此,控制雾化金属流与增强颗粒的混合沉积速度和凝固速度达到动平衡是关键,这主要是通过控制液态金属雾化工艺参数和衬底稳定性来实现的。

共喷沉积法制备颗粒增强金属基复合材料的特点如下。

(1)共喷沉积工艺适用面广。不仅适用于铝、铜等有色金属基体的复合材料,也适用于铁、钴、金属间化合物基的复合材料。

(2)生产工艺简单、效率高。与粉末冶金相比不需先制成金属粉再与颗粒混合、压型、烧结等工序,而是快速一次复合成坯料,避免了粉体表面氧化问题等,生产效率高,喷嘴雾化金属熔体的速度是 25~200 kg/min。

(3)冷却速度快。雾化过程中金属熔滴的冷却速度可高达 $10^3 \sim 10^6$ K/s,基体金属组织可获得快速凝固金属所具有的细晶组织,无宏观偏析,组织均匀致密。

(4)增强物分布均匀。在严格控制工艺参数的条件下,液态金属雾化熔滴与增强颗粒均匀混合和沉积,并快速凝固,颗粒均匀地分布在基体中。

(5)有少量气体存在。由于共喷沉积,难免有气体孔隙存在,一般最低可达 2%,有时达 5%,但经挤压形变后,可消除气孔,获得致密的材料。

共喷沉积法作为一种制备颗粒增强金属基复合材料的新工艺已受到各国科技界和工业界的重视,正逐步发展成为一种有效的制造各种颗粒增强金属基复合材料的工业生产方法。

4.4.3 其他方法

1. 原位复合

在金属基复合材料制备过程中,往往会遇到增强材料与金属基体之间的相容性问题,即增强材料与金属基体的润湿性要求。同时无论是固态法还是液态法,增强材料与金属基体之间在界面都存在界面反应。增强材料与金属基体之间的相容性控制往往影响

到金属基复合材料在高温制备和高温应用中的性能和性能稳定性。如果增强材料(纤维、颗粒或晶须)能从金属基体中直接(即原位)生成,则上述相容性问题可以得到较好的解决。因为原位生成的增强相与金属基体界面结合良好,生成相的热力学稳定性好,也不存在基体与增强相之间的润湿和界面反应等问题。这就是原位复合方法,这种方法也已经在陶瓷基、金属间化合物基复合材料制备中得到应用。

目前开发的原位复合或原位增强方法主要有共晶合金定向凝固法、直接金属氧化法(DIMOXTM)和反应生成法(XDTM)。

1) 共晶合金定向凝固法

共晶合金定向凝固法是由单晶和定向凝固制备方法衍生而来的,20世纪60年代初就已经开始把定向凝固技术应用于共晶合金的定向凝固过程。共晶合金定向凝固法制备的材料称为定向凝固共晶复合材料。

共晶合金定向凝固法要求合金成分为共晶或接近共晶成分,开始时是二元合金,后扩展为三元共晶以及有包晶或偏晶反应的两相结合。定向凝固时,参与共晶反应的 α 和 β 两相同时从液相中生成,其中一相以棒状(纤维状)或层片状规则排列生成(见图4-10^[5])。

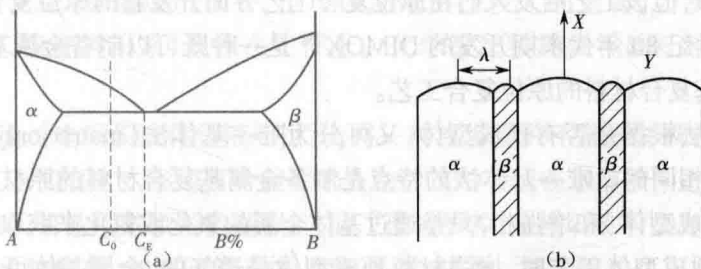


图4-10 定向凝固共合金两相排列生成示意图

(a) 二元合金相图 (b) 两相平面稳定生长

定向凝固共晶复合材料的原位生长必须满足三个条件:①有温度梯度(G_L)的加热方式;②满足平面凝固条件;③两相的成核和生长要协调进行。二元共晶材料的平面凝固条件是:

$$\frac{G_L}{V_1} \geq \frac{m_L(C_E - C_0)}{D_L} \quad (4-1)$$

式中 G_L ——液相温度梯度;

V_1 ——凝固速度;

m_L ——液相线斜率;

C_E ——共晶成分;

C_0 ——合金成分;

D_L ——溶质在液相中的扩散系数。

在满足平面凝固生长条件下,增加定向凝固时的温度梯度 G_L ,可以加快定向组织生

长速度 V_L , 同时也可以降低层片或纤维间距, 有利于提高定向凝固共晶复合材料的性能。

定向凝固共晶复合材料制备方法主要有精密铸造法、连续浇铸法、布里奇曼—斯托克布格尔法、区域熔炼和丘克拉斯基法等。为了提高定向凝固设备的温度梯度, 在上述方法中还有功率降低法 (G_L 为 $30 \sim 50$ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)、快速凝固法 (G_L 约 100 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)、液态金属冷却法 (G_L 约为 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)、流态床急冷法 (G_L 约为 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) 和区域熔炼液态金属冷却法 (G_L 约为 1200 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)。

常见的定向凝固共晶复合材料主要包括三元共晶合金 Al-Ni-Nb (形成 α 和 β 相为 Ni_3Al 和 Ni_3Nb) 和单变度共晶合金 C-Co-Cr (形成的 α 相为 (Co, Cr), β 相为 (Cr_7C_3 , Co_7C_3))。定向凝固共晶复合材料主要应用于航空透平机叶片或者作为功能复合材料, 主要应用于磁、电和热相互作用或叠加效应的压电、电磁和热磁等功能元器件, 如 In-Sb-NiSb 定向凝固共晶复合材料可以制作磁阻无触点开关、不接触位置和位移传感器等。

2) 直接金属氧化法

在金属基复合材料制备中, 液态法方面的研究取得了许多进展, 但在润湿条件和高温下界面反应的控制方面还需要作大量工作。定向凝固共晶材料在合金成分选定方面的选择余地较窄, 但该工艺启发人们在原位复合工艺方面开发新的原位复合方式。Lanxide 公司在 20 世纪 80 年代末期开发的 DIMOXTM 是一种既可以制备金属基复合材料, 又可以制备陶瓷基复合材料的原位复合工艺。

DIMOXTM 法根据是否有预成型体, 又可分为唯一基体法 (matrix-only) 和预成型体法, 但其原理是相同的。唯一基体法的特点是制备金属基复合材料的原材料中没有填充物 (增强材料预成型体) 和增强相, 只是通过基体金属的氧化或氮化来获取复合材料。当采用增强材料预成型体工艺时, 增强材料预成型体是透气的, 金属基体可以通过渗透的氧或氮顺序氧 (氮) 化形成基体。

3) 反应生成法

XDTM 原位反应生成法是 1983 年美国 Martin Marietta 公司开发的金属基复合材料制备工艺。这种工艺制备的金属基复合材料可以再通过传统金属加工方法, 如挤压和轧制进行二次加工。该工艺可以生成由颗粒、晶须单独或共同增强的金属基和金属间化合物基复合材料。

在 XDTM 工艺中, 可以根据所选择的原位生成的增强相的类别或形态, 选择基体和增强相生成所需的原材料, 如按比例 (反应要求) 混合的一定粒度的金属粉末、硼或碳粉。当这种混合物制成预制体, 加热到金属熔点以上或者自蔓延反应发生的温度时, 混合物的组成元素进行放热反应, 以生成在基体中弥散的微观增强颗粒、晶须和片晶等增强相。该工艺的关键技术是可以生成一种韧性相, 属专利技术。

2. 电镀、化学镀和复合镀法

电镀是利用电化学原理, 在直流电场作用下将金属从含有其离子的电解液中沉积在工件上的金属化方法。通常将需要涂敷的金属作为阳极, 它不断溶解于电解液中, 其中的

金属离子不断向阴极迁移,沉积在工件上。电镀的两个基本要求是作为阴极的增强材料必须导电、基体金属必须形成稳定的电解液。在能用作金属基复合材料增强材料的纤维中只有碳(石墨)纤维能导电,且其电阻率也较大。铝、镁、钛等金属的电负性大,不能用水溶液电镀,只能用电解液,只有铜、镍、铅等金属可以用水溶液电镀,因此,电镀法并没有在金属基复合材料制造中大批量应用,而只曾经用来对碳纤维作镀铜、镀镍表面处理。

化学镀是在水溶液中进行的氧化还原过程,溶液中的金属离子被还原后沉积在工件上,形成镀层。这个过程不需要电流,因此,化学镀有时也称为无电镀。由于无须电流,工件可以由任何材料制成。在工业上已经广泛应用的两个典型例子是化学镀铜和化学镀镍。金属离子的还原和沉积只有在催化剂存在的条件下才能有效进行。因此,工件在化学镀前必须用 SnCl_2 溶液进行敏化处理,然后用 PdCl_2 溶液进行活化处理,使工件表面上生成金属钯的催化中心。铜、镍一旦沉积下来,由于它们的自催化作用,还原沉积过程自动进行,直到溶液中的金属离子或还原剂消耗尽。化学镀镍用次亚磷酸钠作为还原剂,用柠檬酸、乙醇酸钠等作为络合剂;化学镀铜用甲醛作还原剂,用酒石酸钾钠作为络合剂;此外,还需要添加促进剂、稳定剂、pH 值调整剂等试剂。除了用还原剂从溶液中将铜、镍还原沉积外,也可以用电负性较大的金属,如镁、铝、锌等直接从溶液中将铜、镍置换出来,沉积在工件上。化学镀法被用来在碳纤维或石墨粉上镀铜。

复合镀法是通过电沉积或化学液相沉积,将一种或者多种不溶固体颗粒与基体金属一起均匀沉积在工件表面上,形成复合镀层的方法。这种方法在水溶液中进行,温度一般不超过 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此,可选用的颗粒范围很广,除了陶瓷颗粒、金刚石和石墨外,还可以选用易受热分解的有机物颗粒,如聚四氟乙烯、聚氯乙烯、尼龙。复合镀法还可以同时沉积两种以上的不同颗粒制成混杂复合镀颗粒,使镀层具有优异的摩擦性能。复合镀法主要用来制造耐磨复合镀层,例如,同时沉积耐磨的陶瓷颗粒和减摩的聚四氟乙烯颗粒,使镀层具有优良的摩擦性能。复合镀法具有设备及工艺简单、成本低、过程温度低、镀层能设计选择、组合上有较大的灵活性等优点,但主要用于制作复合镀层,难以得到整体复合材料,同时还存在速度慢、镀层厚度不均匀等问题。

与化学镀相比,电镀工艺在工艺的可控性和稳定性方面具有明显的优势,并且在碳纤维金属化方面已经实现产业化生产。

天津大学与华东交通大学万怡灶教授团队自 20 世纪 80 年代中后期开始就在碳纤维电镀铜、镍、铁、铬等金属方面进行了大量的研究。前期的研究发现,当采用普通镀液配方对碳纤维进行电沉积时,纤维束进入水溶液后,在表面张力的作用下出现聚集,难以完全分散,使得电沉积过程中金属不能镀覆到纤维束内部纤维的表面,因此,碳纤维的表面呈现金属的光泽,而内部纤维因无金属而保持碳纤维的黑色,因此,形象地称之为“黑芯”或“结饼”(见图 4-11);图 4-12 为无“黑芯”碳纤维束中心部分碳纤维表面的铜镀层形貌照片。

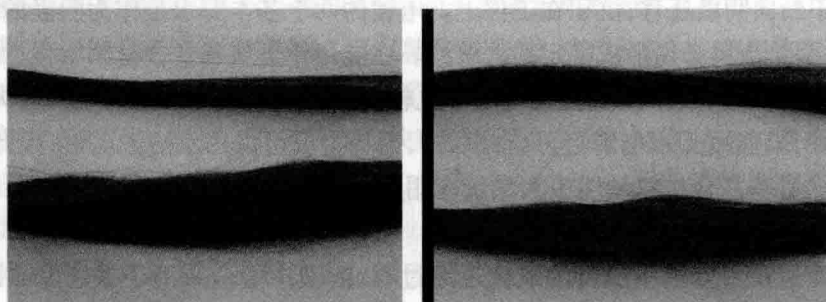


图 4-11 具有“黑芯”(左)和消除“黑芯”(右)的镀铜碳纤维束(上方为原始碳纤维)

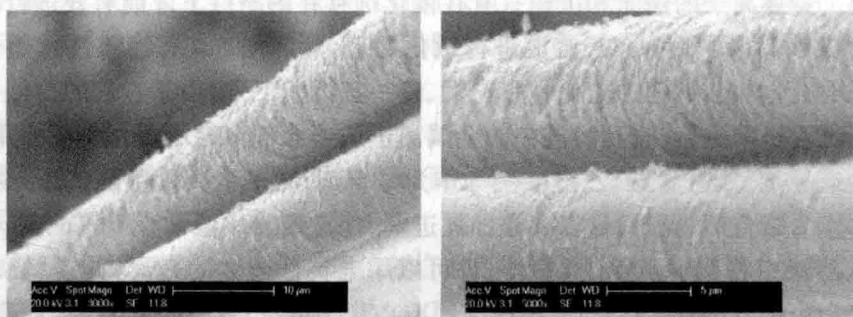


图 4-12 纤维束心部碳纤维表面铜镀层的 SEM 形貌

防止“黑芯”最有效的方法就是设计合适的镀液配方。万怡灶团队经过反复实验,获得了理想的镀铜配方。研究发现,合适的表面活性剂能吸附在碳纤维的表面,降低纤维与溶液的界面张力,使纤维在镀液中易于分散。镀液的 pH 值对电沉积效果也有重要的影响,pH 值过低,铜络离子不稳定,极化程度小,镀液分散性差,纤维易出现“黑芯”现象;pH 值太高,则电流效率下降,所以 pH 值应当适宜。在电沉积过程中,沿着纤维束移动的方向,由于金属粒子的不断沉积,电阻逐渐减少,阴极电流分布不均匀,槽末端的电流密度高于入槽处的电流密度,因此,金属的沉积在槽末端加速进行,容易造成其在纤维表面沉积不均匀。通过阳极的合理排布可以最大限度地消除厚度不均的现象。碳纤维镀镍时,应该采取类似的措施防止“黑芯”的出现。图 4-13 和图 4-14 显示了镀镍碳纤维的照片。

对镀铜碳纤维再进行镀镍时,一般不易出现“黑芯”现象,镀液的配方和电沉积工艺不需进行大的调整。所获得的镀铜+镍碳纤维的照片及能谱分析结果示于图 4-15。

为了能使镀层复合化,即使碳纤维表面同时连续复合电沉积金属和功能型纳米颗粒,万怡灶团队还研究了碳纤维表面的复合电沉积技术,并最终获得了铜+纳米颗粒复合镀层。图 4-16 为本项目组获得的具有复合镀层($\text{Ni}+\text{Fe}_3\text{O}_4$)的碳纤维。

当采用大丝束碳纤维(如 12 k、24 k 及以上)电沉积时,纤维单丝数量增加,使得“黑芯”出现的概率也增加,因此,电沉积溶液的配方和工艺应适当调整。该团队用连续电沉积设备成功获得了无“黑芯”的 24 k 大丝束镀镍碳纤维(图 4-17)。

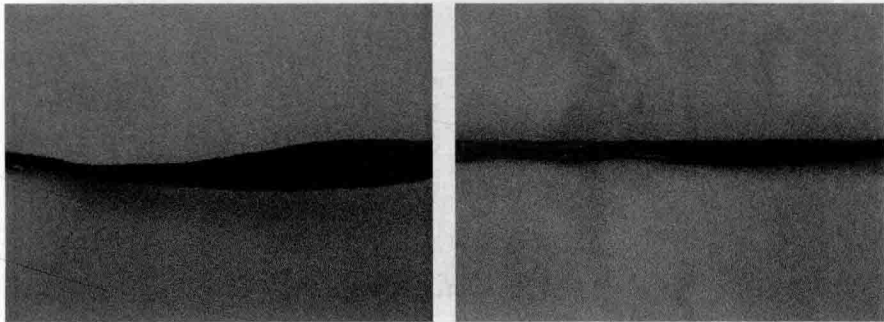


图 4-13 具有“黑芯”(左)和消除“黑芯”(右)的镀镍碳纤维束

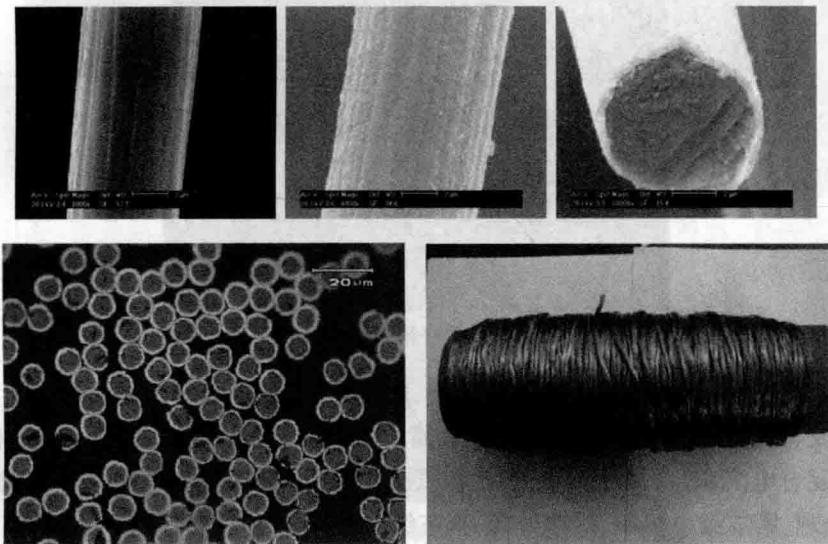


图 4-14 镀镍碳纤维束的 SEM、光镜与宏观照片(上左—裸碳纤维;上中—镀镍碳纤维表面;上右—镀镍碳纤维端面;下左—镀镍碳纤维的光镜照片,显示镀层厚度;下右—镀镍碳纤维成品)

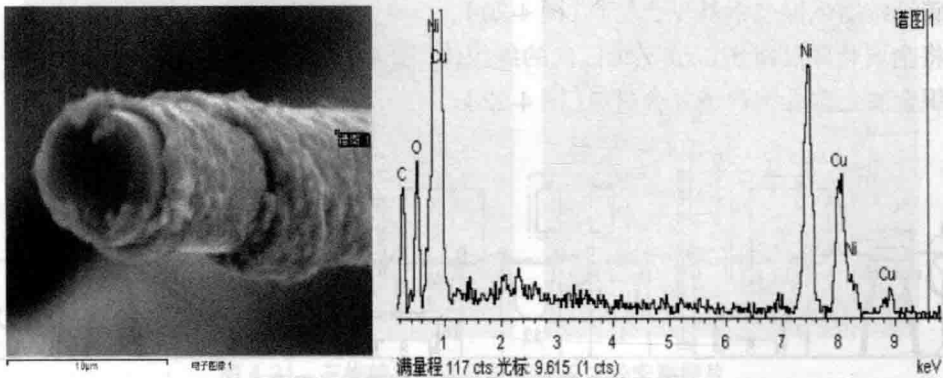


图 4-15 镀铜+镍碳纤维(左—形貌;右—能谱)

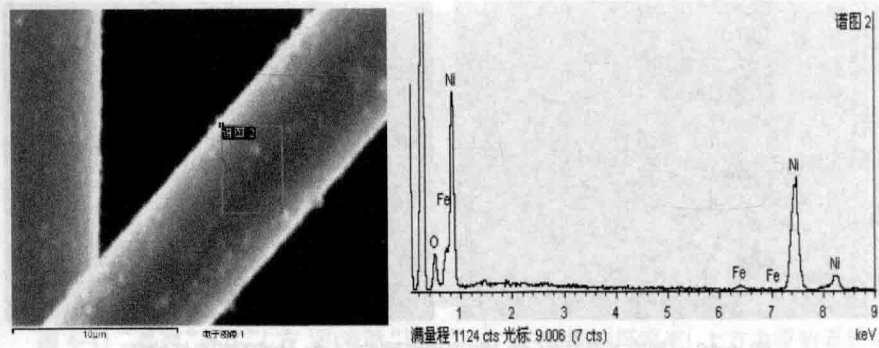


图 4-16 具有复合镀层的碳纤维(左—形貌;右—能谱)

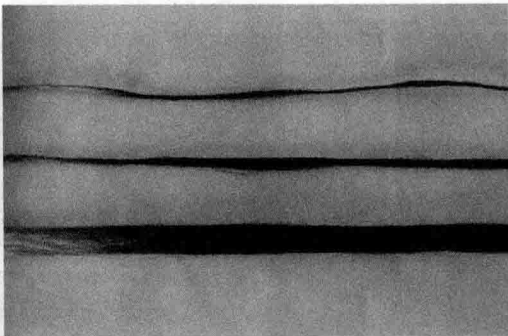


图 4-17 镀镍 24 k 大丝束碳纤维(上—3 k;中—6 k;下—24 k)

为了实现连续化电沉积,提高生产效率,降低工艺成本,该团队设计和制造了几条连续电沉积设备(其示意图见图 4-18)。该装置可实现单独镀铜、单独镀镍、镀铜+镍、镀铁钴合金和复合电沉积。典型的工艺过程主要包括碳纤维的除油、清洗、第一级电沉积、水洗、过渡处理、第二级电沉积、过渡处理、第三级电沉积,最后进行水洗、烘干等。该团队在 2010 年成功设计、制造了一条全自动碳纤维电镀金属镍的生产线,这是国内第一条全自动化的碳纤维金属化生产线,也是全球第二条生产线,该生产线的年生产能力为 5 t 镀镍碳纤维。图 4-19 是该生产线的照片。以镀镍碳纤维或镀铜碳纤维为胚体,经过热压即可生产碳纤维增强镍或铜基复合材料(图 4-20)。

将金属化碳纤维编织成三维四向的编织体(图 4-21),然后采用 RTM 工艺制备出三维编织金属化碳纤维屏蔽复合材料(图 4-22)。

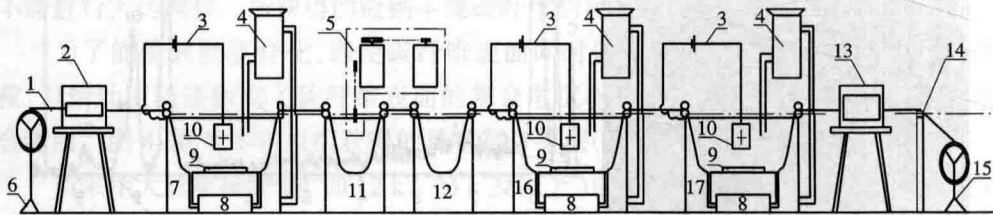


图 4-18 碳纤维连续电沉积装置示意图

1. 纤维束;2. 管式炉;3. 电源;4. 过滤泵;5. 传动系统;6. 放线轮;7. 一镀槽;8. 循环泵;9. 搅拌装置;10. 电极;11. 过渡槽;12. 清洗槽;13. 烘干装置;14. 布线装置;15. 收线轮;16. 二镀槽;17. 三镀槽



图 4-19 天津大学和华东交通大学设计与制造的碳纤维连续镀镍生产线

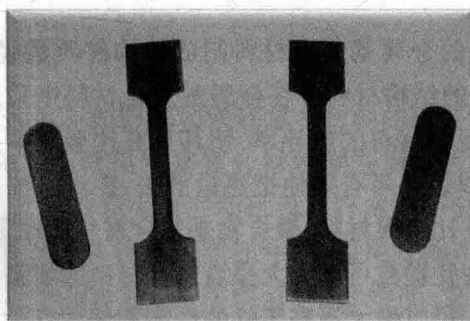


图 4-20 碳纤维增强铜基复合材料样品(1988 年于天津大学)

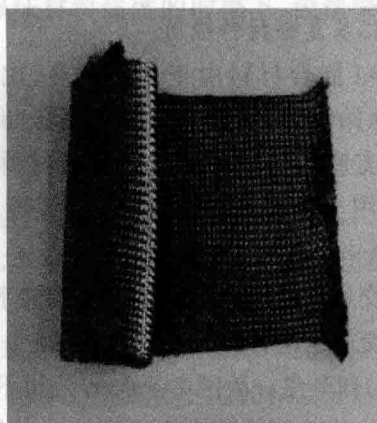


图 4-21 三维编织镀镍碳纤维编织体的宏观照片

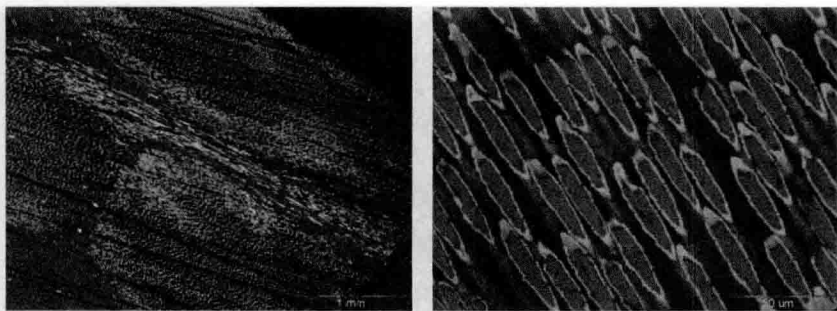


图 4-22 三维编织镀镍碳纤维复合材料的显微组织(左—显示纤维束;右—显示镀层)

4.5 金属基复合材料在交通运输领域的应用

金属基复合材料的性能取决于所选用金属或合金以及增强物的特性、含量、分布和界面状态等。通过优化组合可以获得既具有金属性,又具有高比强度、高比模量、耐热、耐磨等综合性能的复合材料。

用高比强度、比模量的金属基复合材料制成的构件质量轻、刚性好、强度高,是航天、航空技术领域理想的结构材料。在金属基复合材料中采用高导热性的增强物还可以进一步提高金属基复合材料的热导率,使其具有比金属本身更高的热导率。用其制成的集成电路底板和封装件可有效地把热量散去,提高了集成电路的可靠性。金属基复合材料做成的零部件比金属材料、聚合物基复合材料能在更高的温度条件下工作。在金属基体中加入大量陶瓷颗粒可以大大提高复合材料的耐磨性,可用于汽车发动机、刹车盘、活塞等重要部件,可以极大提高零件的性能和使用寿命。下面对于在交通领域应用中最为广泛的三种金属基复合材料,即铝基、镁基和钛基复合材料的应用进行讨论。

1. 铝基复合材料应用

B/Al 复合材料由于比强度高、比模量高、尺寸稳定性良好,主要用于航天器、卫星、空间站结构;另外其热膨胀系数与半导体芯片非常接近,因此,也可以用作半导体芯片的支座散热板。SiC/Al 复合材料可作为汽车活塞、飞机及发动机部件,目前已小批量应用于交通领域。 Al_2O_3 短纤维 /Al 复合材料已经大量应用于柴油机活塞和缸体等。

在交通运输领域轻量化发展趋势下,铝基复合材料在某些范围替代了铝合金和钢等传统的交通运输材料。现举例如下。

(1) 刹车盘。美国 Duralcan 公司不仅将铝基复合材料应用于汽车制动盘,更是通过改善成分和工艺将其应用于高速列车的刹车盘。德国 ICE-2 高铁使用的是 Duralcan 生产的 20%SiCp/AlSi₇Mg 复合材料刹车盘。该刹车盘质量轻、耐磨好,但其高昂的制造成本限制了其在交通运输领域的大规模生产和应用。

(2) 发动机部件。日本丰田公司将铝基复合材料应用于汽车发动机缸套,减轻了车体质量,提高了缸体刚性,改善了尺寸热稳定性,减少了摩擦磨损,提高了发动机工作效率。除此之外,丰田公司早在 1982 年就将铝基复合材料制备的活塞应用于丰田汽车,极大地提高了活塞的耐磨性和热稳定性。

2. 镁基复合材料应用

镁基复合材料由于价格昂贵,目前在交通运输领域应用有限。但是镁基复合材料性能优势明显,如性能稳定、成型方便、可操作性强等。在交通领域中,镁基复合材料压铸件的加工、循环再生和铸造等较铝基复合材料有很大的技术优势,并可以用其来代替汽车上部分特种塑料制造的零件。德国 Clausthal 工业大学采用 $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ 、 SiC_V/Mg 制成了轴承、活塞、汽缸内衬等汽车零件。加拿大镁技术研究所成功开发了搅拌铸造及挤压铸造 SiC 颗粒增强镁基复合材料,用于汽车的盘状叶轮、活塞环槽、齿轮、变速箱轴承、差动轴承、拨叉、连杆和摇臂等零部件。总体来说, SiC 增强镁基复合材料主要有两种,一是 SiC 晶须增强镁基复合材料,耐蚀耐磨性好,大幅度改善了基体性能,可用于制造齿轮。二是 SiC 颗粒增强镁基复合材料由于耐磨性能好又耐油,可用于制造油泵的泵壳体、止推板、安全阀等部件。

3. 钛基复合材料应用

钛基复合材料的研究远远不如铝基和镁基复合材料的研究深入和广泛,成功应用的例子是采用 SiC 纤维 SCS-6 增强钛基复合材料制造涡轮发动机的叶轮和空心叶片、压缩机叶片、发动机的驱动轴和火箭发动机箱。日本丰田公司将颗粒增强钛基复合材料应用在汽车方面,开发了各种汽车零部件,主要用在跑车上。开发钛基复合材料最主要目的是,进一步提高其强度、弹性模量、耐磨性能、高温强度及高温服役温度。钛基复合材料优异的综合性能,可以满足航空航天、武器装备、汽车等行业中对轻质、耐热、高强、可变形加工、可热处理及变形强化材料的需求。为了使钛基复合材料能够在交通运输领域中得到广泛的应用,必须在保证材料强度的前提下,设法降低材料的成本。

参考文献

- [1] 于化顺. 金属基复合材料及其制备技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [3] 鲁云, 朱世杰, 马鸣图, 等. 先进复合材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [4] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 尹洪峰, 任耘, 罗发. 复合材料及其应用 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [6] 周曦亚. 复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 胡保全, 牛晋川. 先进复合材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.

- [8] 倪礼忠, 陈麟. 复合材料科学与工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [9] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [10] 沃丁柱. 复合材料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 车剑飞, 黄洁雯, 杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.

第5章 陶瓷基复合材料

5.1 陶瓷基复合材料概述

陶瓷(ceramic)是以无机非金属天然矿物或化工产品为原料,经原料处理、成型、干燥、烧成等工序制成的产品。传统陶瓷以天然矿物为主要原料,以炉窑为主要生产设备,其制备工艺已成熟稳定,主要用于制造日用器皿、卫生洁具和艺术陈设等生活用品。现代陶瓷一般以精制的高纯、超细、人工合成的无机化合物或可以转化为无机化合物的有机化合物(例如聚碳硅烷)为主要原料,采用特殊手段(如真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压、微波烧结等)制成,具有机械、热、化学、电、声、光、磁及能量转换等多类功能,主要用于工业技术,特别是高新技术领域。

现代陶瓷品种繁多,按功能和用途大致可以分为三大类。

(1)结构陶瓷(structural ceramic)指发挥其机械、热、化学等功能,用作各种结构部件的现代陶瓷。这类结构部件要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损,如导弹弹头、火箭喷管喉衬、涡轮叶片、机械密封、轴承、球阀、缸套、刀具等。

(2)功能陶瓷(functional ceramic)指利用其电、磁、声、光、热、弹性等直接效应或它们的耦合效应所提供的一种或多种性质,以实现某种使用功能的现代陶瓷。

(3)生物陶瓷(bioceramic)指作为医用生物材料的陶瓷,临床中主要用于肌肉、骨骼系统的修复和替代,如人造骨、人工关节;也可用于心血管系统的修复,还可以作为药物释放和传递载体。

陶瓷基复合材料(ceramic matrix composite,简记为CMC)是在陶瓷基体中引入第二相材料,使之增强、增韧的多相材料,又称为多相复合陶瓷(multiphase composite ceramic)或复相陶瓷。

陶瓷基复合材料包括如下几类。

(1)纤维(或晶须)增韧(或增强)陶瓷基复合材料。这类材料要求尽量满足纤维(或晶须)与基体陶瓷的化学相容性和物理相容性。化学相容性是指在制造和使用温度下纤维与基体两者不发生化学反应即不引起性能退化;物理相容性是指两者的热膨胀和弹性匹配,通常希望使纤维的热膨胀系数和弹性模量高于基体,使基体的制造残余应力为压缩应力。

(2)异相颗粒弥散强化复相陶瓷(heterogeneous particle dispersion strengthened composite ceramics)。异相(即在主晶相——基体相中引入的第二相)颗粒有刚性(硬质)颗粒和延性颗粒两种,它们均匀弥散于陶瓷基体中,起到增加强度和韧性的作用。刚性颗粒

又称刚性颗粒增强体,它是高强度、高硬度、高热稳定性和化学稳定性的陶瓷颗粒。刚性颗粒弥散强化陶瓷断裂韧性较高,有很好的高温力学性能,是制造切削刀具、高速轴承和陶瓷发动机部件的理想材料。延性颗粒是金属颗粒,由于金属的高温性能低于陶瓷基体材料,因此,延性颗粒增强的陶瓷基复合材料的高温力学性能不好,但可以显著改善中低温时的韧性。延性颗粒增韧陶瓷基复合材料可用于耐磨部件。

(3)原位生长陶瓷复合材料(*in-situ growth ceramic matrix composite*)。原位生长陶瓷复合材料又称为自增强复相陶瓷。与前两种不同,此种陶瓷复合材料的第二相不是预先单独制备的,而是在原料中加入可生成第二相的元素(或化合物),控制其生长条件,使其在陶瓷基体致密化过程中,直接通过化学反应或相变过程,在主晶相基体中同时生长出均匀分布的晶须或高长径比的晶粒或晶片,即增强相,形成陶瓷复合材料。由于第二相是原位生成的,不存在与主晶相相容性不良的缺点,因此这种特殊结构的陶瓷基复合材料的室温和高温力学性能均优于同组分的其他类型复合材料。

(4)梯度功能复合陶瓷(*functionally gradient ceramic composite*)。梯度功能复合陶瓷又称为倾斜功能陶瓷。初期的这种材料不全部是陶瓷,而是陶瓷与金属材料的梯度复合,以后又发展了两类陶瓷梯度复合。梯度是指从材料的一侧到另一侧,一类组分的含量渐次由100%减少至零,而另一类则从零渐次增加至100%,以适应部件两侧的不同工作条件与环境要求,并减少可能发生的热应力。通过控制构成材料的要素(组成、结构等)由一侧到另一侧基本上呈连续梯度变化,从而获得性质与功能相应于组成和结构的变化而呈现梯度变化的非均质材料,以减小和克服结合部位的性能不匹配。利用“梯度”概念,可以构思出一系列新材料。这类复合材料融合了材料—结构、细观—宏观及基体—第二相的界限,是传统复合材料概念的新推广。

(5)纳米陶瓷复合材料(*nano-meter ceramic composite*)。纳米陶瓷复合材料是在陶瓷基体中含有纳米粒子第二相的复合材料,一般可分为三类:基体晶粒内弥散纳米粒子第二相;基体晶粒间弥散纳米粒子第二相;基体和第二相同为纳米晶粒。其中,前两种不仅可以改善复合材料室温力学性能,而且能改善高温力学性能;而第三种则可产生某种新功能,如可加工性和超塑性。

5.2 陶瓷基复合材料的界面和增韧机制

5.2.1 陶瓷基复合材料的界面

我们把复合材料中任何两相(如纤维和基体)之间出现的不连续的边界定义为界面。在界面的两侧,材料的许多特征(如元素的化学成分和含量、晶体结构、弹性模量、密度和热膨胀系数等)都将发生变化。在复合材料里,界面可以看成是两维区域,一般具有大小等于几个原子直径的厚度。界面并不是十分平整的,在微观上是粗糙的、锯齿状的。

界面的结合有五种方式:机械结合、溶解和润湿结合、反应结合、交换反应结合和混

合结合。其中,混合结合最为普遍,是最重要的一种结合方式。但是许多研究者^[1,2]都发现,陶瓷基复合材料中纤维与基体界面的结合类型,起支配作用的是机械结合。他们在碳纤维增强玻璃或玻璃陶瓷复合材料中,几乎没有看到化学结合。支持这一观点的证据是复合材料的横向强度很低,并且断裂表面(端口)上被拔出的纤维上未发现有基体粘连。碳纤维增强玻璃或玻璃陶瓷复合材料的界面是基体嵌入表面凹凸不平的碳纤维中产生的纯机械结合。

由于在陶瓷基复合材料中存在人为的界面,而界面又起着很重要的作用,所以,由界面的特征可以控制材料的性能。界面的控制方法主要有以下几种。

(1)改变强化体表面的性质:这是一种用化学方法控制界面的方法,目的有两个,即防止强化体与基体间的反应和改变纤维与基体间的结合力。

(2)向基体添加特定的元素:在用烧结法制造陶瓷基复合材料的过程中,为了有助于烧结,往往在基体中添加一些元素。有时为了使纤维与基体发生适度的反应以控制界面,也可以添加一些元素。

(3)强化体的表面涂层:表面涂层是一种很实用的界面控制方法,可以分为化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、喷镀和喷射等。在陶瓷复合材料中,使用的涂层材料有C、BN、Si、B等多种^[3,4]。涂层的目的有:防止成型过程中纤维与基体的反应,调节界面剪切破坏能量以提高剪切强度和形成阻碍扩散的覆盖层,以保护纤维不受化学侵袭等。

5.2.2 陶瓷基复合材料的增韧机制

陶瓷材料最大的弱点是其脆性(抗冲击载荷的能力较弱),而且大多数机械加工困难,使其适用范围受到限制。另外,由于其耐热性好,多在高温条件下使用,但温度急剧变化时会在材料内部产生应力并形成裂纹,从而导致材料的断裂。

陶瓷材料具有较高的弹性模量、较低的密度,而且具有耐高温、抗腐蚀、高硬度等优点。因此,世界各国都把陶瓷看作是对人类未来有重大作用的高技术新材料而给予重点研究和发展,并相继拟定和实施了柴油机和航空发动机等高温陶瓷热机的大规模研究计划。但是,陶瓷的脆性很高,甚至极微小的表面伤痕(划伤或缝隙)或者内部瑕疵(夹杂物、气孔或微裂纹)都可能造成突发性破坏。陶瓷材料对缺陷敏感和可靠性不高一直是限制其应用的关键。陶瓷的脆性使得它们的性能缺乏均匀性,只具有很低的抗热振和抗冲击性能,并且拉伸强度也较低。

1. 颗粒增韧

颗粒/陶瓷复合材料是在陶瓷基体中弥散分布着第二相颗粒,引入的第二相可以是金属颗粒或非金属颗粒。这种复合材料的增韧机制主要有:裂纹偏转、裂纹钉扎、微裂纹增韧、裂纹桥连等。颗粒增韧与温度无关,因此,可以作为高温增韧机制^[5]。影响第二相颗粒增韧效果的主要因素有:基体与第二相颗粒的弹性模量和热膨胀系数之差以及两相的化学相容性^[7]。当颗粒的弹性模量比基体的高时,复合材料在拉伸载荷作用下,颗粒将阻止基体发生横向收缩,这时,为达到变形协调,拉伸应力就必须增加,即消耗了更多

的外界能量,从而起到增韧作用;当颗粒和基体的热膨胀系数不匹配时,即在第二相颗粒附近的基体中产生残余应力场,当颗粒与基体的弹性模量相当,而膨胀系数不同时,就会有增韧的效果。但是热膨胀系数不同而产生增韧效果的前提是,颗粒的粒径不能过大(临界粒径 d_c),也不能过小(最小粒径 d_{\min})。

$$d_c = \frac{40\gamma_{\text{int}}}{E_m(e^T)^2} \quad (5-1)$$

$$d_{\min} = \frac{17\gamma_{\text{int}}}{E_m(e^T)^2} \quad (5-2)$$

式中 γ_{int} ——界面单位面积的断裂能;

e^T ——由于基体和增强颗粒的热膨胀系数不同引起的应变, $e^T = 3\Delta\alpha\Delta T$ ($\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$, $\Delta T = T_p - T_r$, 下标 p 和 m 分别表示颗粒和基体, T_p 为基体不发生塑性变形的最高温度, T_r 为室温或当前温度);

E_m ——基体的弹性模量。

颗粒过大时($d > d_c$),基体会产生切向(颗粒热膨胀系数较大时)或径向(基体热膨胀系数较小时)微开裂;当颗粒过小($d < d_{\min}$)时,颗粒间容易团聚使颗粒的尺寸过大,基体也易产生开裂。

1) 裂纹偏转

当引入第二相颗粒,并且第二相的热膨胀系数大于基体时,裂纹前方遇到第二相颗粒时并不是朝着第二相扩展的,而是先沿原来方向,环绕颗粒扩展到与周向应力平行而与径向应力垂直的方向。当裂纹靠近颗粒时,由于基体中径向应力增大(在界面处最大),裂纹会直接向颗粒方向偏转,达到颗粒/基体界面,然后再沿原方向扩展。可见,在这种情况下,径向应力和周向应力共同作用,导致了裂纹的扩展路径加长,韧性增强。只要基体的径向拉应力不会导致界面解离,裂纹的偏转就与界面结合的牢固程度没有直接关系。也就是说,残余应力场所导致的裂纹偏转将产生绝对的增韧效果。而且,颗粒的直径比基体晶粒直径大得越多,裂纹偏转的路径越长,裂纹扩展阻力越大,消耗的断裂能越多,也就是增韧效果越好。

2) 裂纹钉扎

当第二相的热膨胀系数小于基体时,裂纹在遇到颗粒时,不会绕过颗粒,而是沿着原方向上的颗粒直接扩展。当裂纹扩展到颗粒与基体的界面处时,若外加应力不再增加,则裂纹会在此处终止,这种裂纹在颗粒处终止的增韧机制称为裂纹钉扎。

3) 微裂纹增韧

当第二相颗粒的热膨胀系数小于基体的热膨胀系数并且第二相颗粒适中时,在外加应力的作用下,在扩展中的裂纹的尖端附近将会出现一个微裂纹区,称为应力诱导微开裂(如图 5-1 所示)。

4) 裂纹桥连

裂纹桥连通常发生在裂纹尖端,依靠桥连单元连接裂纹的两个表面,并在两个界面之

间产生闭合应力,从而导致强度因子随裂纹扩展而增加。脆性颗粒的裂纹桥连机制如图 5-2 所示。当裂纹扩展遇到脆性颗粒时,可能使其穿晶断裂,也可能出现裂纹偏转,还可能出现裂纹桥连(如 3、4 号晶粒)。裂纹桥连增韧值与桥连体粒径的平方根成正比^[6]。延性颗粒桥连模型如图 5-3 所示,颗粒有穿晶断裂,有的塑性变形起到桥连作用。因为颗粒可以发生塑性变形来适应裂纹,所以,通常延性颗粒的增韧作用比脆性的颗粒要大得多。而且,当基体与延性颗粒的热膨胀系数和弹性模量相等时,桥连作用能达到最佳效果。

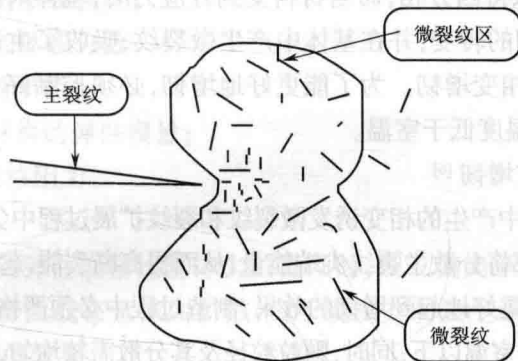


图 5-1 应力诱发微裂纹开裂区

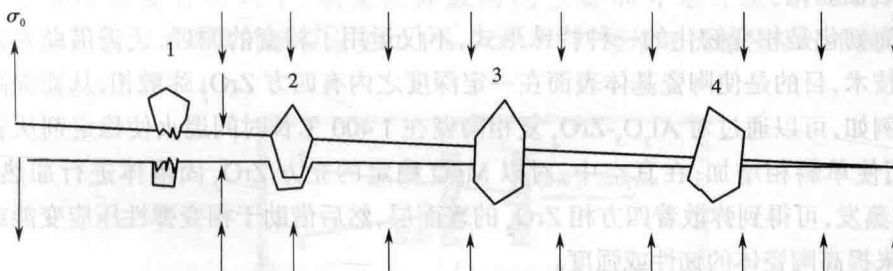


图 5-2 脆性颗粒桥连模型

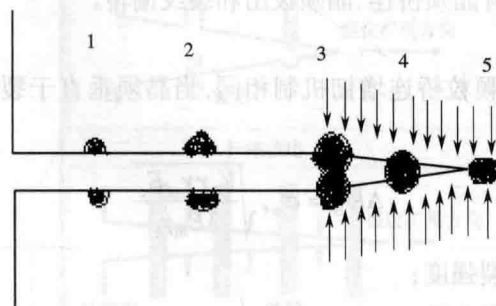


图 5-3 延性颗粒桥连模型

2. 相变增韧

相变增韧主要的材料是 ZrO_2 。 ZrO_2 从四方相变为单斜相时,无热产生、无扩散现象、相变激活能小、相变速度快(近似于声波传播的速度进行,比裂纹扩展速度快 2~3 倍),因而可

以吸收断裂能,以提高韧性。同时,相变还伴随着体积的变化(体积变化在 3%~5%)。 ZrO_2 相变增韧的机制包括:应力诱发相变增韧、相变诱发微裂纹增韧和表面钝化。

1) 应力诱发相变增韧^[6]

ZrO_2 颗粒弥散在其他陶瓷基体(包括 ZrO_2 本身)中,在烧结完成后的冷却过程中,由于不同的热膨胀系数导致 ZrO_2 颗粒周围有不同的受力情况。当颗粒受到基体的压应力时,相变受到抑制;另外,相变的温度随颗粒尺寸的降低而降低,可以降低到室温以下,此时, ZrO_2 在室温时可保持四方相,而当材料受到外应力时,基体对颗粒的压应力降低,从而发生四方相到单斜相的转变,并在基体中产生微裂纹,吸收了主裂纹扩展的能量,达到了增韧的效果,这就是相变增韧。为了能更好地增韧,必须控制好 ZrO_2 颗粒的尺寸和基体的化学组成,使相变温度低于室温。

2) 相变诱发微裂纹增韧^[6]

陶瓷基体冷却过程中产生的相变诱发微裂纹和裂纹扩展过程中尖端区域形成的应力诱发相变产生的微裂纹,都将分散主裂纹尖端能量,从而提高断裂能,起到增韧效果,这种机制称为微裂纹机制。为了更好地起到增韧的效果,制造过程中必须严格控制 ZrO_2 弥散粒子的尺寸,把相变温度控制在室温以下;同时,颗粒粒径及其分散需较均匀, ZrO_2 的体积分数不能过高,与基体的热膨胀系数应接近。只有严格控制好这些条件,才能有效地提高韧性和强度。

3) 表面钝化^[7]

表面钝化是相变钝化的一种特殊形式,不仅运用了相变的原理,还需借助表面处理的特殊技术,目的是使陶瓷基体表面在一定深度之内有四方 ZrO_2 弥散相,从而提高钝化幅度。例如,可以通过对 Al_2O_3 - ZrO_2 复相陶瓷在 1400℃ 长时间退火使稳定剂从表面除去,从而使单斜相增加;在真空中,对以 MgO 稳定的立方 ZrO_2 固溶体进行加热,由于 MgO 的蒸发,可得到弥散着四方相 ZrO_2 的表面层,然后借助于相变弹性压应变能或相变压应力来提高陶瓷体的韧性或强度。

3. 晶须增韧

晶须增韧机制主要有晶须桥连、晶须拔出和裂纹偏转。

1) 晶须桥连

晶须的桥连增韧与颗粒桥连增韧机制相同,当晶须垂直于裂纹面排列时,晶须对增韧的贡献 ΔK_B 为^[1]:

$$\Delta K_B = \sigma_{wf} \sqrt{\frac{V_w r \gamma_m E_c}{3 E_m \gamma_i}} \quad (5-3)$$

式中 σ_{wf} ——晶须的断裂强度;

V_w ——晶须的体积分数;

r ——晶须的半径;

γ_m, γ_i ——基体和界面的断裂能;

E_c, E_m ——复合材料和基体的弹性模量。

2) 晶须拔出

当基体和晶须之间的界面的剪切强度较低,需要用较长(长度大于 $100\ \mu\text{m}$)的晶须进行增韧,这时,晶须拔出对韧性的贡献更显著一些。当界面剪切强度较低时,对应于所有垂直于裂纹面的晶须拔出对韧性的贡献为^[7]:

$$\Delta K_{\text{po}} = \sigma_{\text{wf}} \sqrt{\frac{\pi r V_w E_c}{2\tau_i}} \quad (5-4)$$

式中 σ_{wf} ——晶须的断裂强度;

V_w ——晶须的体积分数;

r ——晶须的半径;

E_c ——复合材料的弹性模量;

τ_i ——界面滑移阻力。

3) 裂纹偏转

当裂纹尖端遇到弹性模量比基体大的晶须时,裂纹偏离原来前进的方向(或分岔),沿晶须与基体的结合面或在基体内扩散,由于裂纹方向发生了改变,吸收了大量的断裂功,从而起到了增韧的效果。

4. 纤维增韧

纤维增强复合材料中,承受拉伸载荷的主要部分是纤维,纤维的断裂应变($1\%\sim 1.5\%$)远大于基体的断裂应变($0.1\%\sim 0.2\%$)。纤维增韧机制包括纤维脱黏、纤维桥连和纤维拔出(图 5-4)。

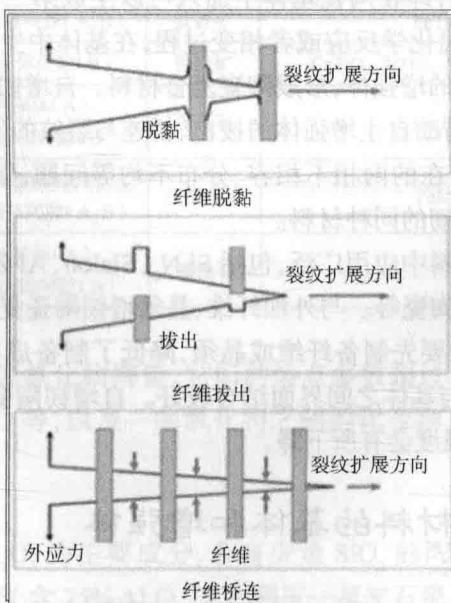


图 5-4 纤维增韧原理示意图

1) 纤维脱黏

纤维脱黏是纤维桥连和纤维拔出的前提条件。要使纤维脱黏能够发生,基体和纤维

之间的界面结合强度应该适中,这样,当基体主裂纹扩展到界面时,界面脱黏先发生,裂纹会沿着界面发生偏转,而不会直接延伸到纤维。

2) 纤维拔出

纤维拔出是主要的增韧机制。纤维拔出时产生摩擦,消耗一定能量,使复合材料的断裂功增大。经过最大的载荷后,由于纤维和基体之间的滑移阻力,复合材料还可以承受一些载荷,不会立刻断裂。纤维拔出过程耗能的多少取决于界面的滑移阻力和纤维拔出的长短。纤维拔出应力 σ_p 可用下式表示:

$$\sigma_p = \frac{2\pi f H}{r} \quad (5-5)$$

式中 H ——纤维拔出长度,取决于纤维强度分布、界面滑移阻力和纤维半径。

$$H = \frac{r S_c \lambda(m)}{\pi} \quad (5-6)$$

式中 S_c ——对应测量长度的特征强度;

$\lambda(m)$ ——取决于应力分布,应力分布又取决于各组分的弹性和界面滑移阻力;

f ——纤维体积分数。

σ_p 取决于应力—应变曲线中载荷下降的快慢程度。如果滑移阻力过小,虽然纤维拔出较长,但是摩擦做功较小,增韧效果不好;而如果滑移阻力过大,纤维拔出长度短,增韧效果也不好。所以滑移阻力必须适中,才能使增韧效果达到最好。

5. 自增韧

自增韧也称原位增韧,即在陶瓷基体中加入可以生成第二相的原料,控制生成条件和反应过程,直接通过高温化学反应或者相变过程,在基体中生长出均匀分布的晶须、高长径比的晶粒和晶片形态的增强体,形成陶瓷复合材料。自增韧的韧化机理类似于晶须/纤维增韧的作用,主要是借助自生增强体的拔出、桥连与裂纹的偏转机制。这种方法可以克服加入第二相增韧中存在的两相不相容、分布不均等问题,因此得到的复合材料的强度和韧性都高于第二相增韧的同种材料。

自增韧在陶瓷复合材料中应用广泛,包括 Si_3N_4 、Sialon、Al-Zr-C、Ti-B-C、SiC、 Al_2O_3 、 $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}_{0.6}/\text{Zr}$ 材料和玻璃陶瓷等。与外加纤维、晶须增韧陶瓷复合材料相比,自增韧陶瓷材料的优点在于不需要先制备纤维或晶须,降低了制备成本;另外烧结过程中不会对纤维和晶须造成损伤,与基体之间界面结合较好。自增韧陶瓷复合材料一般会使材料的断裂韧性提高,但断裂强度会有所下降。

5.3 陶瓷基复合材料的基体和增强体

5.3.1 陶瓷基复合材料的基体

基体材料按材质分包括氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷、硅化物陶瓷等。形成

基体的原料,主要成分是高纯度颗粒状粉末,也可以是能够转化为陶瓷的有机聚合物(称为先驱聚合物);而对于纳米陶瓷基复合材料来说,主要原料是高纯度的超细粉末。

1. 氧化物陶瓷

氧化物是大多数典型陶瓷特别是特种陶瓷的主要组成和晶体相。它们主要是由离子键键合,也有一定成分的共价键。陶瓷最重要的氧化物是几种简单类型的氧化物 AO 、 AO_2 、 A_2O_3 、 ABO_3 和 AB_2O_4 等(A, B 代表阳离子)。这些氧化物的结构共同点是,氧离子(一般比阳离子大)进行紧密排列,金属阳离子位于一定的间隙中,主要是四面体间隙和八面体间隙。表 5-1 给出了各种氧化物的结构和特点^[8]。

表 5-1 各种氧化物的结构及特点

结构类型	氧离子排列方式	阳离子填充方式	结构名称	举例
AO	面心立方	全部八面体间隙	岩盐	MgO , CaO , SrO , BaO , CdO , VO , MnO , FeO , CoO , NiO
	面心立方	1/2 四面体间隙	闪锌矿	BeO
	面心立方	1/2 四面体间隙	纤锌矿	ZnO
AO_2	简单立方	1/2 立方体间隙	萤石	ThO_2 , CaO_2 , PrO_2 , UO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2
	面心立方	全部四面体间隙	反萤石	Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O
	畸变面心立方	1/2 八面体间隙	金红石	TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , VO_2 , NbO_2 , TeO_2 , MnO_2 , RuO_2 , OsO_2 , IrO_2
A_2O_3	密排六方	2/3 八面体间隙	刚玉	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Ga_2O_3 , Rh_2O_3
ABO_3	密排六方	2/3 八面体间隙(A, B)	钛铁矿	FeTiO_3 , NiTiO_3 , CoTiO_3
	面心立方	1/4 八面体间隙(B)	钙钛矿	CaTiO_3 , SrTiO_3 , SrSnO_3 , SrZrO_3 , SrHfO_3 , BaTiO_3
AB_2O_4	面心立方	1/8 四面体(A)、 1/2 八面体间隙(B)	尖晶石	FeAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4
	面心立方	1/8 四面体(A)、 1/8 八面体间隙(A, B)	反尖晶石	FeMgFeO_4 , MgTiMgO_4
	密排六方	1/2 八面体(A)、 1/8 四面体间隙(B)	橄榄石	Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4

工程意义较大的是纯氧化物陶瓷,它们的熔点多数超过 2 000 ℃。应用最多的有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 CaO 等,以及一些氧化物之间的化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (尖晶石)等。

1) 氧化铝陶瓷

氧化铝陶瓷是以 Al_2O_3 为主要成分,含有少量 SiO_2 的陶瓷,又称高铝陶瓷。根据 Al_2O_3 含量不同分为 75 瓷(含 75% Al_2O_3 ,又称刚玉—莫来石瓷)、95 瓷(含 95% Al_2O_3)和 99 瓷(含 99% Al_2O_3),后者又称刚玉瓷^[9]。氧化铝含量提高,其性能也随之提高。氧化铝陶瓷耐高温性能好,在氧化性气氛中可使用到 1 950 ℃,被广泛用作耐火材料,如耐火砖、坩埚、热偶套管等。微晶刚玉的硬度极高(仅次于金刚石),并且其红硬性达到 1 200

℃,可用于制作淬火钢的切削刀具、金属拔丝模等。氧化铝陶瓷还具有良好的电绝缘性能及耐磨性,强度比普通陶瓷高 2~5 倍,因此,可用于制作内燃机的火花塞,火箭、导弹的导流罩及轴承等。表 5-2 列出了氧化铝陶瓷的主要性能^[10]。

表 5-2 氧化铝陶瓷的主要性能

名称	刚玉—莫来石瓷	刚玉瓷	刚玉瓷
牌号	75 瓷	95 瓷	99 瓷
Al ₂ O ₃ 含量(质量分数)/%	75	95	99
主晶相	α-Al ₂ O ₃ ·3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
密度/(g·cm ⁻³)	3.2~3.4	3.5	3.9
抗拉强度/MPa	140	180	250
抗弯强度/MPa	250~300	280~350	370~450
抗压强度/MPa	1 200	2 000	2 500
线膨胀系数/K ⁻¹	5×10 ⁻⁶ ~5.5×10 ⁻⁶	5.5×10 ⁻⁶ ~7.5×10 ⁻⁶	6.7×10 ⁻⁶
介电强度/(kV·mm ⁻¹)	25~30	15~18	25~30

氧化铝陶瓷的缺点是脆性大,抗热振性能差,不能承受环境温度的突然变化。

2)氧化锆陶瓷

氧化锆陶瓷的主要成分是 ZrO₂。ZrO₂ 有三种稳定晶型:立方结构(c 相)、四方结构(t 相)和单斜结构(m 相)。在立方相中加入适量的合金元素(也称稳定剂),使其形成部分稳定氧化锆(PSZ)。在应力作用下发生 t→m 马氏体转变称为“应力诱导相变”。这种相变过程将吸收能量,使裂纹尖端的应力场松弛,增加裂纹扩展阻力,从而实现增韧。部分稳定氧化锆的断裂韧性远高于其他结构陶瓷,并由此获得了“陶瓷钢”的美誉,因此,也常用这类材料去增韧其他陶瓷材料,即氧化锆增韧陶瓷(ZTC)。目前常用的稳定剂有 MgO、Y₂O₃、CaO、CeO₂ 等。ZrO₂ 陶瓷的导热系数小(在 100~1 000 ℃区间,λ=1.7~2.0 W/(m·K)),其推荐使用温度为 2 000~2 200 ℃,主要用作耐火坩埚、炉子和反应堆的绝热材料、金属表面的防护涂层等;ZrO₂ 耐磨损,可用于发动机气门结构中的凸轮、凸轮随动件、顶柱和排气门等。

2. 氮化物陶瓷

氮化物陶瓷分为两类,一类主要是过渡族金属(如钛、钒、铌、锆等)的氮化物,它们有共同的特点:高硬度、耐高温、抗腐蚀、抗高温氧化、耐磨和高的热机械稳定性等,因此,可以用作切削刀具、耐磨部件和高温结构件等;另一类是在氮化硅中加入氧和铝,但仍然保持 Si₃N₄ 结构的陶瓷,即 Sialon(Si-Al-O-N)陶瓷。

1)氮化硅陶瓷

氮化硅(Si₃N₄)是共价键化合物,属六方晶系,有两种晶型即 α-Si₃N₄ 和 β-Si₃N₄, α-Si₃N₄ 在高温下可转变为 β-Si₃N₄。但一般认为两相只是结构对称性的差别,没有高低温

相之分。两相具有相同的化学成分和密度,均为六方体,只是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 c 轴大约是 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 2 倍。根据制备方法不同,氮化硅陶瓷分为反应烧结氮化硅陶瓷和热压烧结氮化硅陶瓷。热压烧结氮化硅陶瓷的强度、韧性都高于反应烧结氮化硅陶瓷,主要用于制造简单、精度不高的零件,如切削刀具和高温轴承等。反应烧结氮化硅陶瓷主要用于制造形状复杂、精度要求高的零件,用于要求耐磨、耐蚀、耐热、绝缘等场合,如热电偶保护套、电热塞、活塞顶等。Sialon 是将氧化铝加入到氮化硅中经热压得到的, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶格中, Si 和 N 可被 Al 和 O 所取代^[11]。它们的制备方法不同,性能也有所不同,表 5-3 列出了不同方法制备的 Si_3N_4 陶瓷的一些性能^[12]。

表 5-3 Si_3N_4 陶瓷的一些典型性能

类型	抗弯强度(四点)/MPa			弹性模量 /GPa	线膨胀系数 α/K^{-1}	热导率 / ($\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$)
	室温	1 000 $^{\circ}\text{C}$	1375 $^{\circ}\text{C}$			
热压(加 MgO)	690	620	330	317	3.0×10^{-6}	30~15
烧结(加 Y_2O_3)	655	585	275	276	3.2×10^{-6}	28~12
反应结合(2.43 g/cm^3)	210	345	380	165	2.8×10^{-6}	6~3
$\beta\text{-Sialon}$ (烧结)	485	485	275	297	3.2×10^{-6}	22

氮化硅强度高,硬度高,抗热振性和抗高温蠕变性能比其他陶瓷好,并且摩擦系数小,还有自润滑性,可在无润滑剂的磨损条件下工作。

2)氮化硼陶瓷

氮化硼是共价键化合物,有两种晶型:六方氮化硼(HBN)和立方氮化硼(CBN)。HBN 硬度不高,具有类似石墨的层状结构,而且具有润滑性,故有白石墨之称,可用于机械密封、高温固体润滑剂,还可以作金属或陶瓷的填料制成轴承。CBN 的硬度与金刚石相近,但比金刚石更耐高温和更抗氧化,是极好的耐磨材料。高温(1 500~2 000 $^{\circ}\text{C}$)高压($6\times 10^3\sim 9\times 10^3\text{ MPa}$)下, HBN 可转化为 CBN。BN 陶瓷适合在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下的氧化气氛中和在 2 800 $^{\circ}\text{C}$ 以下的氮气和惰性气氛中使用。高纯 BN 耐酸、碱、金属、砷化镓和玻璃熔渣侵蚀,对大多数金属和玻璃熔体不润湿、不反应^[9],可用作熔炼有色金属坩埚、器皿、管道、输送泵部件等。

3. 碳化物陶瓷

碳化物陶瓷是除了氧化物陶瓷和氮化物陶瓷以外最重要的陶瓷,是硬质合金的成分,适用于汽车发动机、耐磨机器结构件、切削刀具和高温材料。

1)碳化硅陶瓷

SiC 有 α 、 β 两种晶型。 $\alpha\text{-SiC}$ 为高温型,六方纤锌矿结构; $\beta\text{-SiC}$ 为低温型,面心立方结构。 SiC 分解温度为 2 600 $^{\circ}\text{C}$ 。由于 SiC 陶瓷表面有一薄层氧化硅,可以阻止氧分子进入内部,所以,它具有良好的抗氧化性,并且抗磨损性高,摩擦系数低,但是 SiC 的致命缺点就是断裂韧性较低,在任何温度下都很脆。碳化硅的最大特点是高温强度高,其他陶瓷

材料到 1 200~1 400 °C 时强度显著降低,而碳化硅在 1 400 °C 时抗弯强度仍保持 500~600 MPa 的较高水平。此外,碳化硅具有很高的热传导能力,在陶瓷中仅次于氧化铍陶瓷。碳化硅陶瓷可用于制作火箭尾喷管喷嘴、浇铸金属的浇道口、炉管、轴承等。

2) 碳化钛陶瓷

TiC 属于面心立方 NaCl 结构。TiC 的熔点是 3 160~3 250 °C, 1.15 K 时呈现超导特性^[12],不溶于硫酸和盐酸。TiC 陶瓷属于超硬陶瓷工具材料,常与 TiN、WC 等制成复合陶瓷材料,用作工具、刀具和模具。

4. 其他化合物陶瓷

用作陶瓷基体的其他材料还有硼化物陶瓷、硅化物陶瓷和玻璃陶瓷。

1) 硼化物陶瓷

硼化物具有高熔点、极高硬度和难挥发等特点,常见的有 ZrB_2 、 TiB_2 、 HfB_2 等。由于这些物质都具有独特的键合作用(金属键、共价键和离子键相互作用),因而具有金属性、良好的导热性和与金属的润湿性。它的热稳定性高,抗氧化能力较碳化物好。几乎所有的硼化物都有金属外观和性质,有高的电导和正的电阻温度系数。

2) 硅化物陶瓷

硅化物陶瓷属于难熔化合物,具有金属特性、良好的抗腐蚀性和热稳定性。

3) 玻璃陶瓷

玻璃是玻璃态的固体,处于亚稳状态,在一定条件下可晶化形成一定量的微晶体。但并不是所有的玻璃都可以晶化,只有某些特定成分的玻璃经热处理后可晶化形成大量的微晶体,这种含有大量微晶体的玻璃称为微晶玻璃或玻璃陶瓷。玻璃陶瓷中的微晶体一般取向杂乱,微晶尺寸在 0.01~0.1 μm ,体积结晶率达 50%~98%,其余部分为残余玻璃相。常用的玻璃陶瓷有锂铝硅($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$,简称为 LAS)玻璃陶瓷、镁铝硅($MgO-Al_2O_3-SiO_2$,简称为 MAS)玻璃陶瓷等。LAS 玻璃陶瓷的主晶相为 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ 或 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$,热膨胀系数几乎为零,耐热振性好。MAS 玻璃陶瓷的主晶相为 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 、 $Li_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ 和莫来石($3SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$),具有硬度高、耐磨性好等特性。玻璃陶瓷的性能受晶相数量、晶粒大小、界面强度以及玻璃相与晶相之间机械和物理相容性的影响。玻璃陶瓷的密度为 2.0~2.8 g/cm^3 ,弯曲强度为 70~350 MPa,弹性模量为 80~140 GPa,远远高于玻璃的弯曲强度和弹性模量。

5. 有机聚合物先驱体转化的陶瓷

有机先驱体(organic precursor)是通过化学方法合成的有机聚合物,它经热解后可以转变为陶瓷。作为陶瓷基体原料的有机先驱体必须具备以下特征。

(1) 通过控制合成条件可以调节聚合物的组成和结构,聚合物裂解能得到产率高的陶瓷。

(2) 聚合物应可溶可熔,能方便地借鉴常用的塑料成型工艺,且成型温度低;聚合物转化为陶瓷的裂解温度也不应过高。

(3) 可用于制备低维尺寸(例如纤维、薄层)的陶瓷材料以及复杂形状的陶瓷基复合

材料制品。

从产品的成本及质量考虑,先驱体还应具备:单体容易获得且价格低廉、合成工艺简单、产率高、产物稳定且易加工成型、裂解过程逸出物少、陶瓷收率高等。

常用的有机先驱体有聚碳硅烷(polycarbosilane)和聚硅氮烷(ploysilazane)两个系列,此外,还有聚硼硅烷、聚硼硅氧烷、聚铝氧烷等。

采用有机先驱体制备陶瓷基复合材料与其他制造方法相比,其工艺简单,可以在它的一些工序中利用聚合物和聚合物基复合材料的成熟技术。它成型温度低,裂解温度低,对增强体的机械损伤和热损伤小,基体成分的调节范围广,可以采用传递模塑等技术制备大尺寸、形状复杂的预制坯件。先驱体作为陶瓷基体来源的不足之处是:裂解过程中有气体逸出并在材料内部留下孔隙;裂解时伴随体积收缩,容易在材料内部形成残余应力甚至产生裂纹,从而降低材料的力学性能。改善上述不足的途径是:通过分子设计合成陶瓷收率高、反应活性大、黏度小、便于浸渍的高性能先驱体,以减少气孔,提高密度;在先驱体内添加活性填料来减少裂解时的体积收缩;采用多次浸渍—裂解弥补所存在的缺陷。

5.3.2 陶瓷基复合材料的增强体

陶瓷基复合材料一般指相变增韧、颗粒强化和纤维或晶须补强陶瓷,是20世纪80年代后发展起来并受重视的一类高温结构材料,这类材料具有耐高温、抗腐蚀、超硬、高强和高韧等优异的性能。其增强体或增强材料按形态可分为颗粒、纤维或晶须材料,其中颗粒形状一般为球形,近年来还发展出一类二维板片状颗粒强韧化材料,如板片晶 Al_2O_3 与Y-TZP的复合材料^[13],主要利用板片晶的交织结构^[14]提高材料的抗热振性及强度。本节对颗粒增强材料和纤维或晶须增强材料的种类、性能特点进行归纳介绍。由于相变增韧利用的是氧化铅颗粒相,因此,把相变增韧材料也归于颗粒增强材料。

1. 颗粒增强体

颗粒增强体按其相对于基体的弹性模量大小,可分为两类:一类是延性颗粒复合于强基质复合体系,主要通过第二相粒子的加入在外力作用下产生一定的塑性变形或沿晶界滑移产生蠕变来缓解应力集中,达到增强增韧的效果。如一些金属陶瓷、反应烧结SiC、烧结 Al_2O_3 、 AlN_3 、SHS法制备的TiC/Ni等均属此类。另一类是刚性粒子复合于陶瓷中。但不论哪类颗粒,根据其大小及其对复合材料性能产生的影响,又可进一步分为颗粒弥散强化复合材料和真正颗粒复合材料^[15]。其中弥散粒子十分细小,直径从纳米级到几个微米之间,主要利用第二相粒子与基体晶粒之间的弹性模量与热膨胀系数上的差异,在冷却中粒子和基体周围形成残余应力场。这种应力场与扩展裂纹尖端应力交互作用,从而产生裂纹偏转、绕道、分支和钉扎等效应,对基体起增韧作用。一般选择弥散相的原则如下:①弥散相往往是一类高熔点、高硬度的非氧化物材料,如SiC、 TiB_2 、CSN、 B_4C 等,基体一般为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、莫来石等;此外, ZrO_2 相变增

韧粒子也是近年来发展起来的一类新型颗粒增强体;②弥散相必须有最佳尺寸、形状、分布及数量,对于相变粒子,其晶粒尺寸还与临界相变尺寸有关,如 $t\text{-ZrO}_2$,一般应小于 $3\text{ }\mu\text{m}$;③弥散相在基体中的溶解度需很低,且不与基体发生化学反应;④弥散相与基体需有良好的结合力。

真正颗粒复合材料指的是材料中含有大量的粗大颗粒,这些颗粒不能有效阻挡裂纹扩展。设计这种复合材料的目的是为了**提高强度**,而是为了获得不同寻常的综合性能,如混凝土、砂轮磨料等即为此类颗粒复合材料。

但陶瓷基颗粒复合材料,尤其是先进陶瓷基颗粒复合材料指的大多数是颗粒弥散增强的陶瓷复合材料或称作复相陶瓷,是在纤维(晶须)补强基础上发展而来的,并且与纤维相比,颗粒的制造成本低、各向同性、强韧化效果明显;除相交增韧粒子外,颗粒增强在高温下仍然起作用^[16],因而逐渐显示了颗粒弥散增强材料的优势。近年来氧化锆增韧陶瓷(ZTC)是一类发展迅速的颗粒弥散相交增韧材料。

2. 晶须增强体

晶须是直径很小(约 $1\text{ }\mu\text{m}$)的针状材料,长径比很大、结晶完善,因此,强度很高。可以说晶须是目前所有材料中强度最接近于理论强度的。常用的增强陶瓷的晶须有石墨、碳化硅、氮化硅和氧化铝等。陶瓷晶须一般用气相结晶法生产,工艺复杂,造价很高,暂时还没有在工业中广泛应用。各种晶须的性能见表 5-4^[10,17]。

表 5-4 一些晶须的性能

材料	熔点 /℃	密度 / (g·cm ⁻³)	拉伸强度 /MPa	比强度 /cm	弹性模量 /MPa	比弹性模量 /cm
Al ₂ O ₃	2 040	3.96	21×10^3	53×10^6	4.3×10^5	11×10^7
BeO	2 570	2.85	12×10^3	47×10^6	3.5×10^5	12×10^7
B ₄ C	2 450	2.52	14×10^3	56×10^6	4.9×10^5	19×10^7
SiC	2 690	3.18	21×10^3	66×10^6	4.9×10^5	19×10^7
Si ₃ N ₄	1 960	3.18	14×10^3	44×10^6	3.8×10^5	12×10^7
石墨	3 650	1.66	20×10^3	100×10^6	7.1×10^5	36×10^7

3. 纤维增强体

增强陶瓷用纤维大多是直径为几至几十微米的多晶材料或非晶态材料,如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、氧化铝和碳化硅纤维等。各类纤维增强体的性能列于表 5-5^[10,17]。

表 5-5 各种增强纤维的性能

品种	纤维种类	熔点(软化点)/℃	密度 / (g·cm ⁻³)	直径 / μm	拉伸强度 /MPa	比强度 /cm	弹性模量 / MPa	比模量 / cm	断裂伸长率 /%
玻璃纤维	E-玻璃	700	2.55	10	3.6×10^3	14.0×10^6	0.74×10^5	2.9×10^7	3
	S-玻璃	840	2.50	10	4.6×10^3	18.0×10^6	0.89×10^5	3.5×10^7	5.3

续表

品种	纤维种类	熔点(软化点)/℃	密度 / (g·cm ⁻³)	直径 / μm	拉伸 强度 /MPa	比强度 /cm	弹性模量 / MPa	比模量 / cm	断裂伸 长率 /%
聚晶 体 纤维	普通碳纤维	3 650	1.70	10	2.0×10^3	11.8×10^6	2.0×10^5	11.3×10^7	—
	高强碳纤维	3 650	1.75	7	3.0×10^3	17.1×10^6	2.2×10^5	12.5×10^7	1.8
	高模碳纤维	3 650	1.90	7	2.5×10^3	13.1×10^6	4.5×10^5	23.6×10^7	0.38
	Al ₂ O ₃	2 040	3.15	—	2.1×10^3	6.6×10^6	1.8×10^5	3.5×10^7	0.4
	ZrO ₂	2 650	4.81	—	2.1×10^3	4.3×10^6	3.5×10^5	7.1×10^7	—
	Si ₃ N ₄	1 960	2.50	2.8	3.17×10^3	—	1.4×10^5	—	—
	氮化硼	2 980	1.9	7	1.4×10^3	9.4×10^6	0.92×10^5	4.8×10^7	—
	碳化硅	2 690	2.55	10	3.0×10^3	11.5×10^6	2.0×10^5	7.9×10^7	0.6
	硼	2 050 ^①	2.4~2.6	—	2.3~ 2.8×10^3	$0.88 \times 10^6 \sim$ 1.08×10^6	$3.6 \times 10^5 \sim$ 4.4×10^5	$14.0 \times 10^7 \sim$ 19.1×10^7	1.0

① 熔点。

5.4 陶瓷基复合材料制备工艺

陶瓷基复合材料的制造通常分为两个步骤,即首先将增强材料掺入未固结的(或粉末状的)基体材料中,然后使基体固结。连续纤维掺入基体之前应预先整列。普遍采用的制备技术是料浆浸渍工艺,然后再热压烧结;或者将连续纤维编织制成预成型坯件,再进行化学气相沉积(CVD)、化学气相渗透(CVI)或直接氧化沉积(lanxide)制成连续纤维增韧陶瓷基复合材料。如果先按成品要求的形状将连续纤维编织成预成型坯件,可利用浸渍—热解循环的有机聚合物裂解法制成陶瓷基复合材料。

颗粒弥散型陶瓷基复合材料和纳米陶瓷复合材料采用传统的烧结工艺,即将不同的陶瓷材料粉体经机械混合或化学混合得到均匀的混合料,压制或注射成型后再进行常压烧结、热压烧结或热等静压烧结,得到致密的陶瓷基复合材料。此外,固相反应烧结、高聚物先驱体热解、CVD、溶胶—凝胶、直接氧化沉积等工艺,也可用于制备颗粒弥散型陶瓷基复合材料。

晶须(短切纤维)增强陶瓷基复合材料的制备方法是:先使晶须或短切纤维在液体介质中经机械或超声分散,再与陶瓷基体粉末均匀混合,制成一定形状的坯件,烘干后热压或热等静压烧结。为了克服晶须及短切纤维在烧结过程中的搭桥现象,坯件制造常采用压力渗滤成型工艺或电泳沉积成型工艺,后者可获得薄壁件、异型或管状坯件,还可以采用注射成型工艺制备坯件。原位生长工艺是利用物料的化学反应在原位生成晶须作为

补强组元的工艺方法。此外,CVD、CVI、固相反应烧结、直接氧化沉积等工艺也适合制备晶须及短切纤维增强陶瓷基复合材料。

纤维(或晶须)增强材料与陶瓷基体材料之间的物理相容性和化学相容性是影响纤维(或晶须)增强陶瓷基复合材料工艺与性能的关键性因素。

5.4.1 颗粒弥散型陶瓷基复合材料的制备

1. 坯体成型方法

坯体成型的原料是经过处理的粒料,在没有特殊要求情况下,也可以不进行造粒,直接用粉料成型。成型方法是:将压制、注射、浇注等预成型坯体再经烧结,即成复合材料或制品。表 5-6 为坯体主要成型方法^[18]。

表 5-6 坯体主要成型方法

成型方法	压力 /MPa	温度 /℃	模具材料	用途
模压成型	40~100	常温	钢	加工形状简单、尺寸小、批量大的制品
热等静压成型	70~200	常温	乳胶、橡胶	加工形状复杂、尺寸不小、批量小的制品
浇注成型	常压	常温	石膏	加工形状很复杂、尺寸大的制品
轧制成型	—	冷轧:常温 热轧:600~1 200	钢	加工薄、宽的带状制品
挤压成型	0.7~7	冷挤:40~200 热挤:800~1 200	钢	加工棒、管及截面积不规则的长条形制品
爆炸成型	压力特大	—	—	制品尺寸不限,密度高,批量小
注射成型	—	—	钢	高精度制品和形状复杂制品

2. 烧结方法

烧结是将成型后的半成品(坯件)在适当的环境中或气氛中升温烧结,通过一系列的物理、化学变化改变陶瓷颗粒间的结合状态,以提高制品致密度和力学性能,并使其他物理、化学性能也得到明显改善的过程。它是陶瓷基复合材料与特种陶瓷的主要制造技术之一。

1)液相烧结

凡有液相参加的烧结过程称为液相烧结。液相烧结过程由颗粒重排、气孔充填和晶粒生长等阶段组成。由于流体传质速率比扩散传质快,因而液相烧结致密化速率高,可使坯体在比固态温度低得多的情况下获得致密烧结体。为实现液相烧结,通常在粉料中加入烧结助剂或添加剂,促使陶瓷基复合材料坯体在烧结过程中进一步致密化。

2)常压烧结

常压烧结是指在正常压力下(101.3 MPa),具有一定形状的疏松坯体,经过一系列物理、化学过程而变为致密、坚硬、体积稳定、具有一定性能的烧结体。常压烧结对于某

些难烧结的陶瓷基体,如 SiC 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 BeO 、 B_4C 等也适用。但是常压烧结一般采用超细粉体作为原始粉料,同时要选择合适的烧结条件(如提高气压)促使物料热分解蒸发,可使用添加剂阻止其表面扩散,选择合适的烧结助剂使产生的液相充分润湿无定形相和固相,促使主要成分固溶和结晶化等。烧结过程中陶瓷基复合材料比单相陶瓷材料所消耗烧结助剂量多,对原料的细度、活性、粒度分布要求高,所加入的增强体在基体中的预分散应均匀。常压烧结工艺的优点是:工艺简单,对烧结设备无特殊要求,成本低且有利于制备复杂形状制品,适于批量生产。缺点是材料的致密度和性能不如加压烧结好。

3) 热压烧结

热压烧结是在加压的条件下进行陶瓷及陶瓷复合材料烧结的方法。把原料粉末装在金属模腔内,在加压(一般为金属模压成型坯件压力的 $1/10 \sim 1/3$)的同时,将粉末加热到正常烧结或稍低的温度,在短时间内粉末被烧结成致密、均匀、晶粒微小的陶瓷基复合材料制品。热压烧结工艺的加热方法分为电阻直热式、电阻间接式和感应加热式三种。热压烧结工艺流程图如图 5-5^[9] 所示。

4) 热等静压烧结

热等静压烧结是使材料在加热过程中受各向均衡的气体压力,在高温、高压同时作用下使材料致密化的烧结工艺。这种方法多用于制造纤维、晶须(短纤维)和颗粒增强陶瓷基复合材料。热等静压工艺程序可分为先升压后升温式、先升温后升压式、同时升温升压式、热装料方式和冷压加热等静压烧结五类。

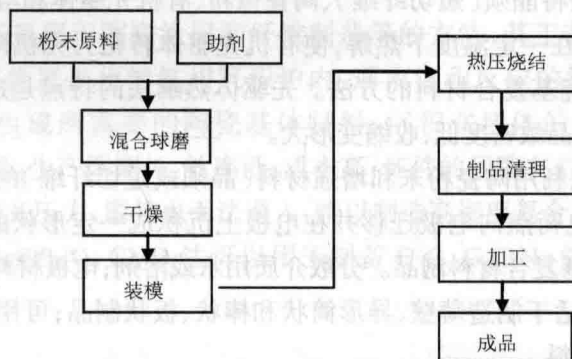


图 5-5 热压烧结工艺流程示意图

5.4.2 晶须(短切纤维)增强陶瓷基复合材料的制备

晶须(短纤维)增强陶瓷基复合材料的制造方法是:先将晶须或短纤维在液体介质中经机械或超声分散,再与陶瓷基体粉末均匀混合,制成一定形状的坯件,烘干后热压或热等静压烧结。此外, CVD、CVI、固相反应烧结、直接氧化沉积等工艺也适合于制备晶须(短纤维)增强陶瓷基复合材料。

晶须的直径小($0.1 \sim 3 \mu\text{m}$),长径比大($50 \sim 200$)。市售的晶须往往交织成团,且晶须

之间化学吸附导致团聚。为使晶须在所制备的陶瓷基复合材料中均匀分布,必须采用必要的手段使之分散,消除晶须的团聚。晶须(短切纤维)分散方法主要有球磨、超声震动和溶胶—凝胶(sol-gel)法等。为改变晶须的表面状态,消除晶须之间的化学吸附,还需要借助合适的分散介质(分散剂)以及调整 pH 值。

晶须(短纤维)增强陶瓷基复合材料的制造过程大致可以分为:晶须分散→晶须与基体材料的混合→成型→烧结→制品。成型方法常采用加压渗滤法、高温致密化法、先驱体热解法和化学气相沉积法等。烧结方法则采用热压烧结、反应烧结、热等静压烧结、微波烧结。

热压烧结法的特点是:成型压力低,烧结时间短,可以防止晶粒长大;制品致密度高;生产效率较低,成本高,制品性能具有方向性。此法适用于制造形状和结构简单的制品,不利于大批量生产。

热等静压烧结法的特点是:烧结温度低(常压烧结温度为 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 MPa 压力下烧结温度为 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400 MPa 压力下烧结温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$);时间短,不用添加烧结剂就可以制备显微结构均匀的致密化材料;复合材料或制品的强度高、韧性好;但设备投资大,生产效率低。

微波烧结法是利用陶瓷材料在微波电磁场中由于材料介电损耗而升温的原理,可迅速将温度升至烧结温度,从而加快烧结速度,提高烧结速率,实现陶瓷致密化的快速烧结技术。由于其烧结速度快($500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上),因而是制备高强、高韧精细工程陶瓷的有效手段。

先驱体热解法是将晶须(短切纤维)、陶瓷微粉、有机先驱体和溶剂混合、搅拌,模压制成坯件,将此坯件在一定温度下热解,使有机先驱体转化为无机陶瓷组分,制成晶须(短切纤维)增强陶瓷基复合材料的方法。先驱体热解法的特点是成型容易,烧结温度低,工艺重复性高,制品致密度低,收缩变形大。

电泳沉积法工艺利用陶瓷粉末和增强材料(晶须或短切纤维)的悬浮溶液分散体系在直流电流作用下电荷点向电极迁移并在电极上沉积成一定形状的坯件的原理,经干燥、烧结后获得陶瓷基复合材料制品。分散介质用水或溶剂;电极材料用金属或石墨。电泳沉积法的特点是:适于制造薄壁、异形筒状和棒状、板状制品;可用于制造层状复合材料和梯度功能复合材料。

5.4.3 连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备

连续纤维增强陶瓷基复合材料的主要制造方法有:浆料浸渍与热压烧结法、原位化学反应法、直接氧化沉积法、先驱体热解法、熔融浸溶法和反应烧结法。

1. 浆料浸渍与热压烧结工艺

浆料浸渍也称为泥浆(稀浆)浸渍。让纤维通过盛有浆料的容器浸渍料浆后缠绕在卷筒上,烘干,切断,取下后得到无纬布,将无纬布剪裁成一定规格的条带,在模具中叠排,合模后加压、升温,经高温去胶和烧结得到复合材料,绕丝卷筒也可以作为阳模,在上

面缠绕浸渍浆料的纤维放入阴模中热压烧结,此种则称为浆料浸渍缠绕成型工艺。浆料浸渍过程如图 5-6。

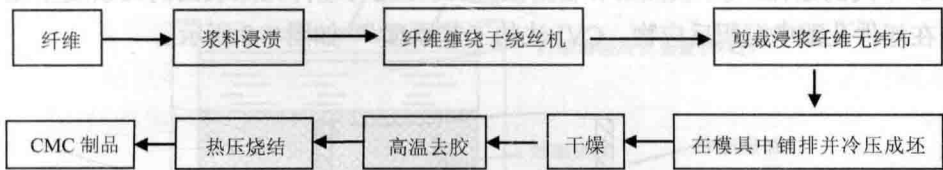


图 5-6 浆料浸渍与热压烧结工艺制备纤维增韧陶瓷基复合材料的工艺流程图

2. 气相化学反应

利用气体与基体的反应合成制备陶瓷基复合材料的方法有 CVD 和 CVI 两种。二者主要差异在于前者析出的场所是基体的表面,而后者的析出场所是基体(预成型体)的内侧。两者的比较列于表 5-7^[20]。

表 5-7 CVD 与 CVI 法的比较

方法	析出场所	反应温度	反应气体压力	反应速度	基本状况	设备装置
CVD	基体表面	高	高,载体浓度高	快	平面为主	较简单
CVI	内侧或表面	低	低,载体浓度低	慢	纤维或颗粒	较复杂

1) 化学气相沉积法(CVD)

CVD 法原来是用于陶瓷涂层和纤维制造等的方法,其工艺为^[19](图 5-7):将纤维编织骨架或坯件置于化学气相沉积炉内,通入沉积反应的源气,在沉积温度下热解或发生反应,生成所需要的陶瓷基体材料,沉积在坯体的孔隙中,并逐步填满。CVD 法的缺点是:生产周期长,效率低,成本高;坯件的间隙在 CVD 过程中容易堵塞或形成闭孔,即使提高压力,源气也无法通入,难以制造高密度复合材料。化学气相沉积温度一般为 1 100~1 500 ℃,CVD 法可以用于制备 C/C、C_f/BN、SiC_f/C、Si₃N₄/B₄C 复合材料。

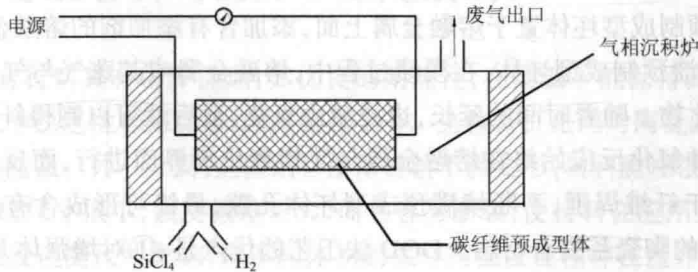


图 5-7 碳纤维—碳化硅的化学气相沉积工艺过程原理图

2) 化学气相渗透法 (CVI)

CVI 法与 CVD 法一样,有均热法、温度梯度法、压力梯度法和脉冲法等。CVI 工艺与 CVD 不同的是:源气不仅热解和自身反应,而且还与坯件孔隙表面的元素发生化学反应,并在坯件孔隙中沉积反应物。CVI 法的工艺原理^[21]如图 5-8 所示。

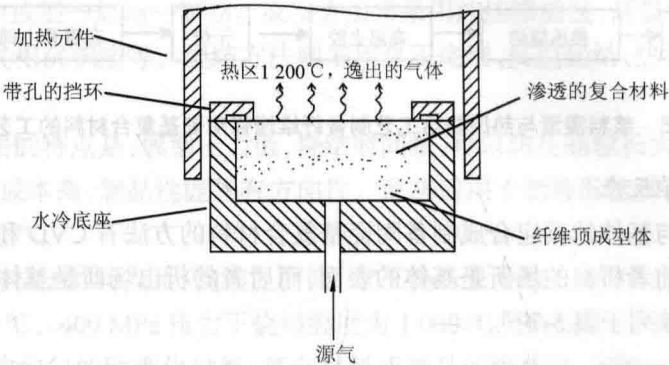


图 5-8 化学气相渗透 (CVI) 工艺示意图

将纤维预成坯件放置于石墨坩埚中,并使预成坯件的底部与顶部的温度呈陡形。从底部送入源气,当通过预成型坯件的下部时,由于温度低而不与之发生反应,到达预成型坯件顶部,即热区(1200℃)时,才发生热分解或化学反应,产生的固态反应物沉积在热区的纤维周围形成基体。剩余的源气从开口挡环排除,由于出口处保持低压,形成的压力梯度使源气自上而下穿过坯件。随着坯件顶部沉积部分的密度和热导率增加,热区逐渐从顶部向下移动,反应物沉积区也不断向下移动,直至整个坯件中的孔隙全部填满,获得高致密度的复合材料为止。CVI 工艺的优点是:制备陶瓷基复合材料的效率高、速度快;可制备大尺寸部件;可制取具有高强度、高韧性、高临界应变值的陶瓷基复合材料。

3. 直接氧化沉积法 (DOD)

DOD 法又称 LANXID 法,是利用熔融金属直接与氧化剂发生氧化反应来制备陶瓷基复合材料的方法。此工艺最早被用来制备 Al_2O_3/Al 复合材料,后推广用于制备连续纤维增强氧化物陶瓷基复合材料。LANXID 法的工艺原理如图 5-9^[18]所示。首先将纤维增强材料预成型坯体置于熔融金属上面,添加含有添加剂的熔融金属,在氧化气氛中,不断地浸渍预成型坯体,在浸渍过程中,熔融金属或其蒸气与气相氧化剂发生反应便生成氧化物。随着时间的延长,边浸渍边氧化,最后就可以制得纤维增强陶瓷基复合材料。这种氧化反应始终在熔融金属与气相氧化剂界面进行,而反应所产生的金属氧化物沉积于纤维周围,不断填满预成型坯体孔隙,最终可形成含有少量残余金属的、致密度较高的陶瓷基复合材料。DOD 法工艺的优点是:①对增强体几乎无损伤,所制的陶瓷基复合材料中纤维分布均匀,因而复合材料的性能优异;②工艺简单,生产效率较高,成本低;③可仿型制造,避免二次加工,所制备的复合材料具有高比强度、良好

韧性及耐高温等特性。

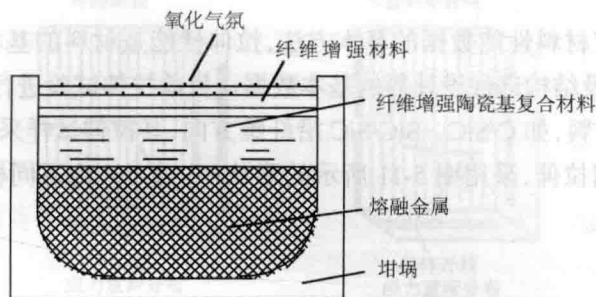


图 5-9 直接氧化沉积法的工艺原理

DOD 法的潜在优势是成本较低,制成的部件具有良好的力学强度和韧性,但是难以控制化学反应以获得完全的陶瓷基体,因为总有一些残余金属存在,这将影响部件在高温环境下使用。

4. 先驱体热解法(PIP)

PIP 法是采用聚合物为先驱体,浸渍纤维织物,然后进行高温热解(裂解),使聚合物转化为陶瓷,与纤维增强材料形成一个整体结构的制造方法。目前此工艺有两种方法:溶胶—凝胶法和料浆浸渍—先驱体热解法。作为目前运用较多的制造工艺,其增强材料通常是连续纤维多向编织的预成型坯体,基体则采用聚合物先驱体,最常用的是聚碳硅烷,用聚合物先驱体浸渍预成型坯,充满其孔隙,然后再进行高温热解,为制得致密度高的复合材料,要进行多次反复浸渍热解过程才能完成。

通常先驱体是单独合成的,通过加温调节其黏度,在高压或高压—真空联合作用下使其浸渗进入并充满多向纤维编织坯件的孔隙,再在高温下使先驱体热解。热解时低分子产物从坯件中逸出,留在孔隙间的产物即形成陶瓷基体。

另一种方法是将纤维编织坯件浸入含有多种组分的溶液,通过物理或化学方法使分子或离子成核形成溶液,在一定条件下经过凝胶化处理,获得多组分的凝胶体,再经热解形成陶瓷基体。

5.5 陶瓷基复合材料的力学性能及测试

陶瓷基复合材料具有很多优点,如优良的耐热性,在高温下能保持高的硬度、强度、耐磨性,而且化学稳定性和耐腐蚀性好,密度小等。这些特征是因为陶瓷的化学结合为离子键,其结合键能强。另一方面,这些结合使得材料不易变形,材料脆性很大。因此,材料能容许的缺陷的尺寸很小,强度偏差很大,而且容易断裂,使材料在应用上受到限制^[20]。另外,材料的强度还受尺寸影响,即不同体积的试样的强度往往存在差异,小体积试样的强度往往高于大体积试样。

5.5.1 陶瓷基复合材料的拉伸试验

拉伸试验是确定材料性能数据的基本方法,拉伸性能是材料的基本性能,是诸如材料筛选、研究和发展及结构部件设计等的基本数据。目前拉伸试验进行较多的是针对纤维增强陶瓷基复合材料,如 C/SiC、SiC/SiC 沿纤维方向,其拉伸试样采用图 5-10 所示的板状试样。对于层间拉伸,采用图 5-11 所示的形状^[22],表 5-8 为不同机构给出的 C/SiC 复合材料的拉伸性能。

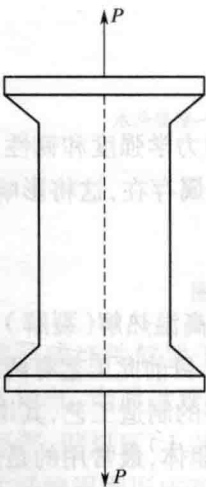


图 5-10 拉伸板状试样

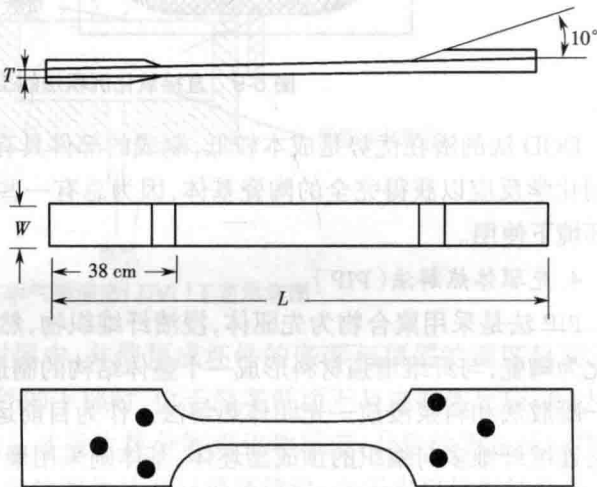


图 5-11 层间拉伸试样

表 5-8 C/SiC 材料的拉伸性能

拉伸强度 σ /MPa	拉伸模量 E /GPa	伸长率 δ	备注
127	38.1	0.72	陕西非金属材料研究所提供
159	43.0	0.734	中科院提供
300	70	1	法国(资料报道)

图 5-12 表示在陶瓷基复合材料切口周围出现的三种损伤机制。将表现为 I 型裂纹,基体开裂同时伴随有纤维断裂的损伤机制称为 I 类机制,当断裂纤维拔出时,在裂纹面产生牵制力而使应力重新分布^[26-29]; II 类损伤机制是指基体多重开裂以及少量纤维断裂,在这种情况下,基体裂纹引起塑性变形,从而使应力重新分布^[30, 31]; III 类损伤机制指的是基体开裂引起机体剪切损伤,在剪切损伤区应力重新分布。

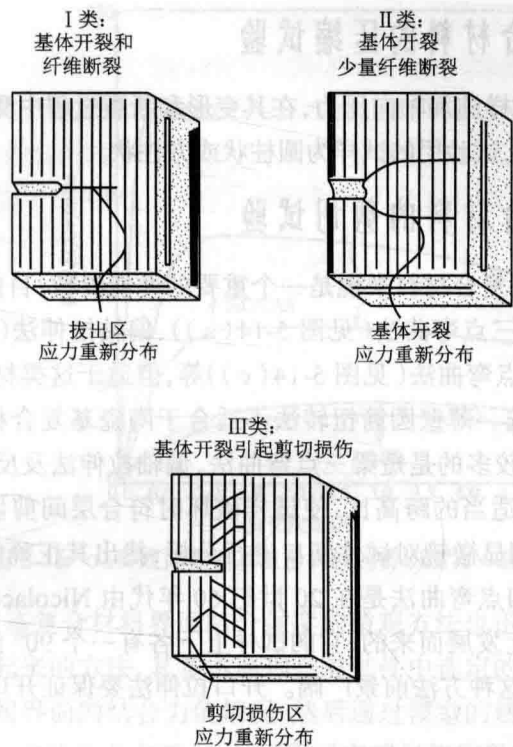


图 5-12 在陶瓷基复合材料切口周围发生的三种损伤

图 5-13^[9] 示出了几种双向陶瓷基复合材料的拉伸应力—应变曲线,这些曲线显示了与陶瓷基复合材料应用相关的某些特征。如 SiC/ACS 体系在拉伸时对切口不敏感^[30],甚至在切口深度很大(~5 mm)时也是如此^[9];而其他三种材料(C/C、SiC/C、SiC/SiC)则表现出不同程度的切口敏感性^[32,33]。

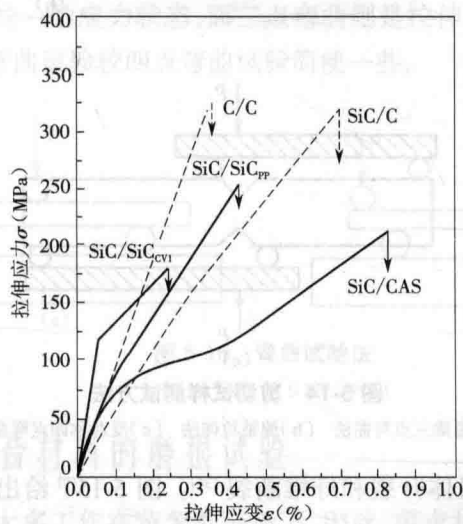


图 5-13 几种双向陶瓷基复合材料的拉伸应力—应变曲线

5.5.2 陶瓷基复合材料的压缩试验

压缩试验是指对试样施加轴向压力,在其变形和断裂过程中测定材料的强度和塑性等力学指标的实验方法,试验用的试样为圆柱状或方柱状。

5.5.3 陶瓷基复合材料的剪切试验

剪切性能对陶瓷基复合材料来说是一个重要的性能参数,目前测试的方法很多,有薄壁圆筒扭转法、短梁三点弯曲法(见图 5-14(a))、偏轴拉伸法(见图 5-14(b))、轨道法、冲压法及反对称四点弯曲法(见图 5-14(c))等,但适于这类材料的测试方法有待于在试验过程中进行筛选。薄壁圆筒扭转法不适合于陶瓷基复合材料,原因是试样制作很困难,现有国内运用较多的是短梁三点弯曲法、偏轴拉伸法及反对称四点弯曲法。短梁三点弯曲法,要选择适当的跨高比,使试样破坏时符合层间剪切的原理,这类研究可借助于扫描电镜和金相显微镜对试件断口进行分析,找出其正确的破坏形式,为试验筛选提供依据。反对称四点弯曲法是在 20 世纪 60 年代由 Nicolace Iosipescu 提出的 Iosipescu 试验法的基础上发展而来的,它的试样上下各有一个 90° 的缺口,保证试验时横截面上是纯剪切状态,这种方法前景广阔。开口拉伸法要保证开口内侧在同一直线上。

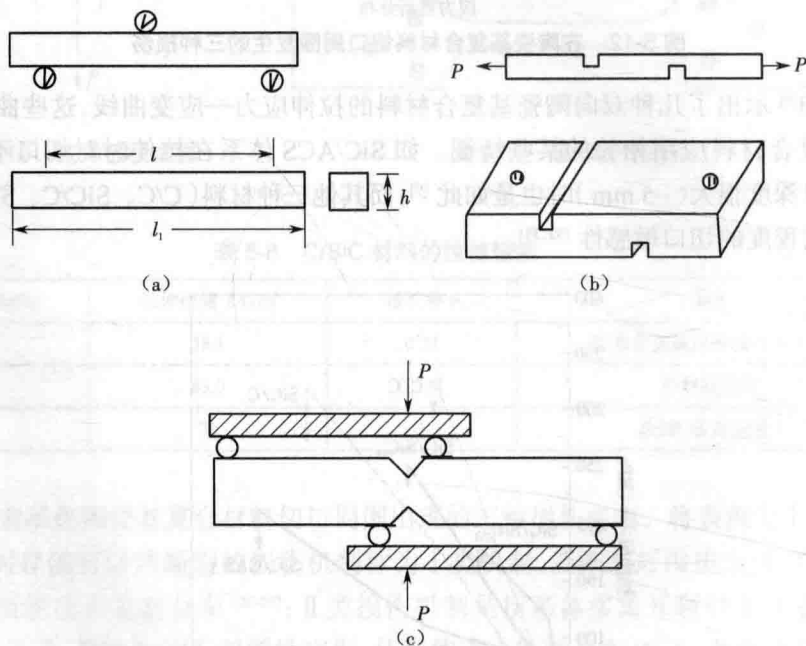


图 5-14 剪切试样测试方法

(a) 短梁三点弯曲法 (b) 偏轴拉伸法 (c) 反对称四点弯曲法

剪切载荷也会引起机体开裂和纤维断裂^[34]。图 5-15^[9]给出了一些材料剪切应力—应变曲线。

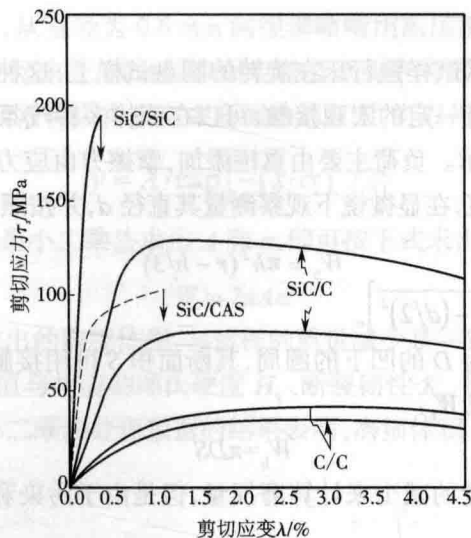
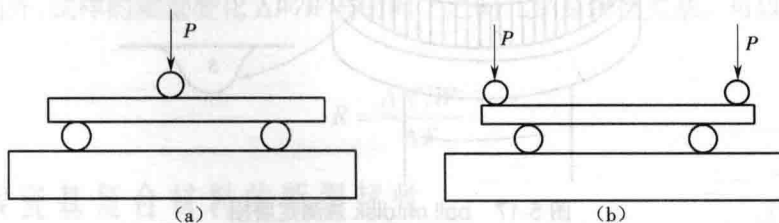


图 5-15 几种双向陶瓷基复合材料的剪切应力—应变曲线

目前,表征陶瓷基复合材料界面结合强度的微观方法也迅速发展,界面微脱黏技术是近十几年才发展起来的方法,其基本原理是对试件中选定的单根纤维进行加载,获得该纤维与周围基体间界面的结合力值情况,然后通过模型的建立和有限元程序计算,求出其界面剪切强度。它的优点在于:一是克服了宏观只能用界面基体甚至纤维共同破坏的信息来间接表征黏合强度的不足;二是避免了模型法需要特殊制备样品而又不能反映材料真实性能的缺陷,因而受到行家的重视。

5.5.4 陶瓷基复合材料的弯曲试验

弯曲试验一般采用三点弯曲或四点弯曲法(见图 5-16)。四点弯曲法的优点在于:在试样的整个标距内有均一的应力状态,而三点弯曲则是拉伸、压缩及剪切组成的复杂应力状态。但进行三点弯曲试验较四点弯曲试验简便一些。

图 5-16 弯曲试验法
(a) 三点弯曲 (b) 四点弯曲

5.5.5 陶瓷基复合材料的磨损试验

陶瓷基复合材料大多工作在苛刻的环境下,因此,要求材料具有耐久性。评价材料耐久性的方法主要有 ball on disk 法、侵蚀法、磨蚀法等^[20]。

1.ball on disk 法

这种方法就是将球状试样强行压在旋转的圆盘试样上,这种方法的特点是试样形状简单,加工容易;可以维持一定的宏观接触;可以在流体多种气氛条件下进行测试等。测试的方法如图 5-17^[35] 所示。负荷主要由重锤添加,摩擦力由应力计和力矩计测定。试验后球形试样上形成了磨痕,在显微镜下观察测量其直径 d ,并按照下式计算磨损体积 W_b :

$$W_b = \pi h^2 (r - h/3)$$

(5-7)

式中, $h = (-\frac{d}{2})^2 / [r + \sqrt{r^2 - (d/2)^2}]$ 。

圆盘试样磨出直径为 D 的凹下的圆周,其断面积 S 可用接触式表面测微计测量,然后按下式计算其磨损体积 W_b :

$$W_b = \pi D S$$

(5-8)

虽然可以用试样重量的减少来计算磨损量,但是由于污染和对象材料的变化,这种方法就显得不太精确。

也可以用比磨损量 W_s 来描述磨损性能,因为磨损体积 W 与载荷 P 以及摩擦距离 x 成正比,因此,

$$W_s = W / (Px)$$

(5-9)

这里值得注意的是:我们假定的是摩擦进入正常稳定的状态,一次初期的异常磨损应加以扣除。

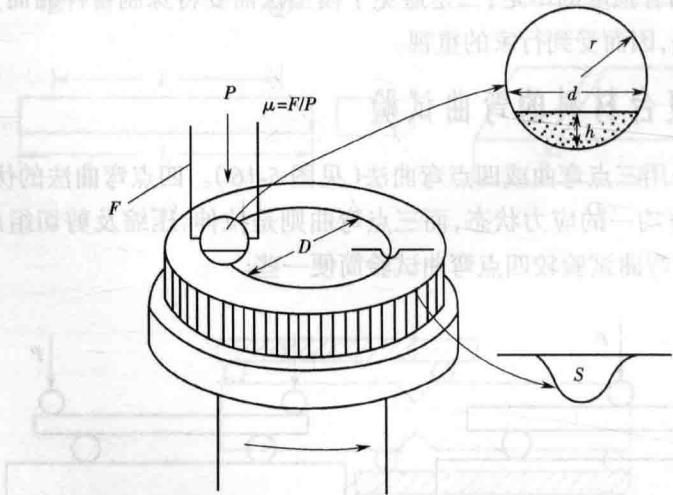


图 5-17 ball on disk 法测定磨损

2. 侵蚀法(冲蚀法、erosion 法)

冲蚀是指固体表面被高速运动的颗粒冲击时受到的损伤^[36]。陶瓷基复合材料属于脆性材料,在受到颗粒冲击时,其力学性能也可能恶化。侵蚀法磨损试验受到颗粒的形状、密度等特性以及冲击速度、角度、气氛等多种因素的影响,所以,应该在尽可能宽的范围内进行试验。下面是一种适合于小型试样和多种条件的方法。

试验如图 5-18 所示,从直径为 0.6 mm 的很细喷嘴用高压氩气等气体喷射出 SiC 等颗粒,垂直于试样表面进行冲击,接触式表面粗糙度试验机的测量结果表明,试样表面发生的磨损痕迹几乎是旋转对称。考察中央断面的剖面图,可以用高斯分布曲线近似如下:

$$y = A \cdot \exp \left\{ - (x/\sigma)^2 / 2 \right\} \quad (5-10)$$

式中, A 和 σ 是常数。用最小二乘法求出 A 和 σ ,即可按下式求出磨损体积:

$$W = 2\pi A \sigma^2 \quad (5-11)$$

当然,用这种方法求出的磨损体积,与试样的质量减少是一致的。

将材料的磨损平均值与相应的维氏硬度 H_V 、断裂韧性 K_{IC} 做比较,发现 H_V 和 K_{IC} 越大,磨损量越少。用最小二乘法处理数据的结果表明,磨损体积与 H_V 的 2.8 次方成反比,与 K_{IC} 的 1.0 次方成反比。

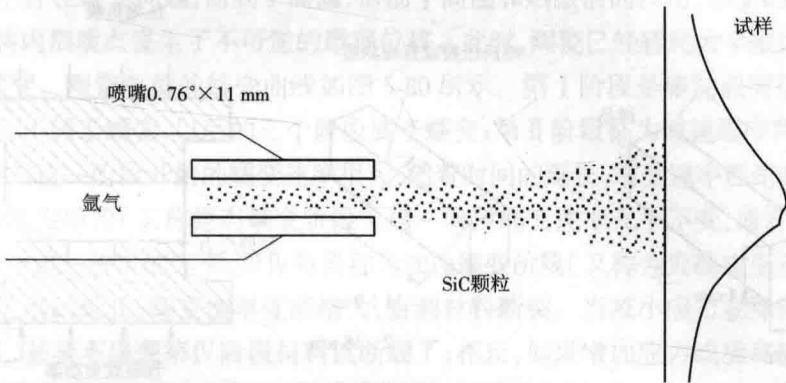


图 5-18 Erosion 磨损试验示意图

3. 磨蚀法 (abrasion 法)

磨蚀是指物体表面移动的粉体或浆状物对物体的切削作用而引起的磨损。磨蚀法磨损试验是将粉浆与陶瓷球装入容器内进行长期球磨后测量磨损^[37]。试验结果表明,除球磨的初期外,试样的质量变化 $\Delta W/W$ 与时间 T 之间几乎是线性关系。可以用下式计算磨损率 R :

$$R = \frac{\Delta W/W}{\Delta T} \quad (5-12)$$

5.5.6 陶瓷基复合材料的断裂韧性

脆性材料的破坏往往是灾难性的,即材料中裂纹一旦扩展,就会立即达到失稳态,裂纹扩展势如破竹。材料的断裂韧性可以用来衡量它抵抗裂纹扩展的能力,亦即抵抗脆性破坏的能力。它是材料塑性的一种体现,是材料固有的属性。裂纹扩展有三种形式,掰开型(I型)、错开型(II型)、撕开型(III型)。其中掰开型是最为苛刻的一种形式,所以,通常用这种方法来测量材料的断裂韧性,此时的测量值称作 K_{IC} 。在平面应变状态下材料

K_{Ic} 值不受裂纹和几何形状的影响。目前,断裂韧性的测试方法很多,如单边预制裂纹法 (SEPB)、单边切口梁法 (SENB)、双扭法 (DT)、山型缺口法 (CHV)、压痕法、压痕断裂法等等 [20, 38]。有些方法技术难度较高,不太容易实现大规模实用化;有些方法会出现较大测量误差,应用起来也存在一定困难。相对而言, SENB 法试样加工较简单,裂纹的引入也比较容易,所以国内外均有不少应用。但这种方法存在裂纹尖端钝化、预制裂纹宽度不易做得很窄等缺陷,另外它适用于粗晶陶瓷材料,对细晶陶瓷所测的 K_{Ic} 值偏大 [38]; 而 SEPB 法由于试样导入了非常尖锐的裂纹,所以,具有明显的理论意义,而且测定值的偏差较小。测试时,在长方体试样的一个面的中间部分,引入一个与试样长度方向垂直的贯通预制裂纹至试样的中间,将此引入裂纹的试样进行三点弯曲试验至断裂,测量加载,由预先引入的裂纹长度、试样尺寸以及弯曲试验的支点距离来求得平面应变断裂韧性,实验流程如图 5-19^[20] 所示。

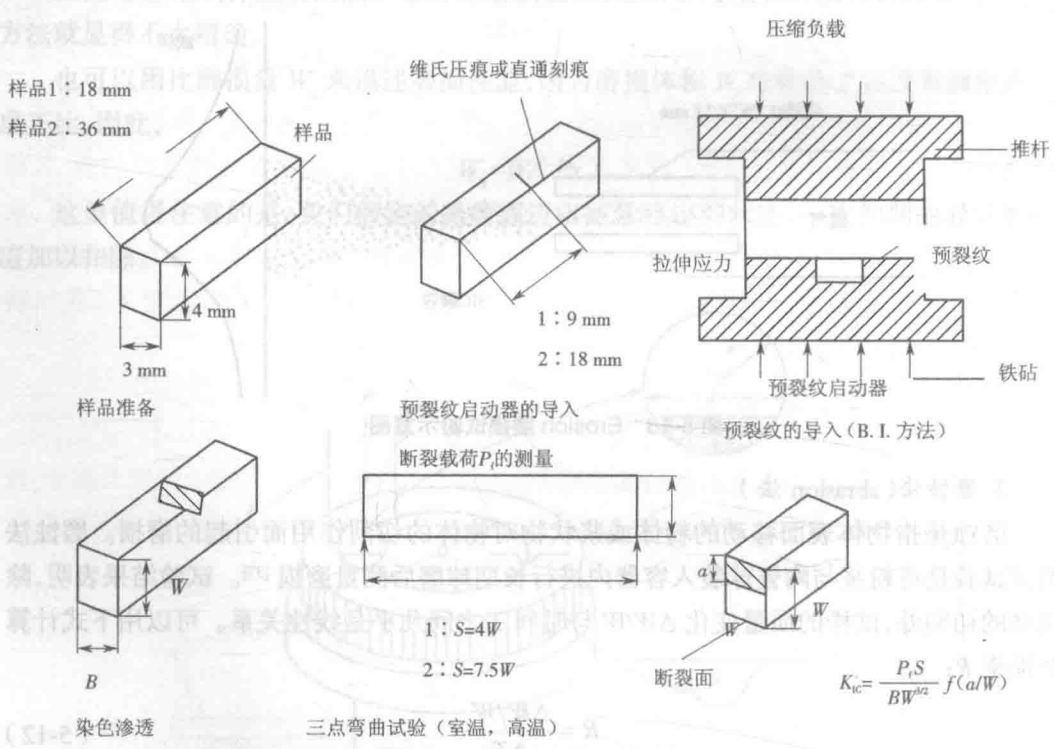


图 5-19 SEP 法的试验流程

5.5.7 陶瓷基复合材料的疲劳试验

陶瓷基复合材料在工业化使用中必然会遇到重复载荷下的持久性问题。对于脆性材料,微小的缺陷可能产生裂纹并扩展,即使是没有人工导入预裂纹的平滑材料,裂纹扩展寿命也决定其疲劳寿命。因此,对于陶瓷复合材料来说,考虑其在交变载荷下的强度,研究裂纹的扩展十分重要。

影响疲劳裂纹扩展的因素主要有如下几点。

- (1) 应力比: 应力比 R 是指最小应力与最大应力之比, $R \leq 1$ 。 $R=1$ 时为静载荷, R 越小, 交变载荷的振幅越大。当应力振幅较大 ($R>0.8$) 时, 表现不出重复交变载荷的影响; 小于此值时, 应力强度因子随着 R 的减小而减小。
- (2) 频率: 裂纹扩展速度随频率的增大而增大。裂纹扩展速度越小, 该趋势越严重。
- (3) 气氛: 指定裂纹扩展速度时, 应力强度因子随着气氛中水蒸气分压的增加而变小。

5.5.8 陶瓷基复合材料的蠕变试验

蠕变是在恒定应力条件下, 随着时间的增长而持续发展的材料形变过程。在常温条件下, 脆性陶瓷的断裂应变很小, 在受到临界应力的瞬间, 紧接着弹性形变之后的往往就是快速断裂, 几乎不存在蠕变问题; 而到了高温, 借助于高温和热激活的作用, 形变的一些障碍得以克服, 材料内部质点发生了不可逆的微观位移。此时, 陶瓷已经转化为半塑性材料, 并出现了高温蠕变。陶瓷典型的蠕变曲线如图 5-20 所示。第 I 阶段是施加载荷后, 试样产生的瞬时应变, 不属于蠕变, 以后的三个阶段属于蠕变; 第 II 阶段称为减速蠕变阶段 (又称过渡蠕变阶段), 这一阶段开始的蠕变速率很大, 随着时间的延长, 蠕变速率逐渐减小; 第 III 阶段称为恒速蠕变阶段 (又称稳态蠕变阶段), 这一阶段蠕变速率几乎不变, 通常指的材料的蠕变速率就是这一阶段的速率; 第 IV 阶段称为加速蠕变阶段 (又称为失稳蠕变阶段) 在这一阶段, 随着时间的延长, 蠕变速率逐渐增大, 直到材料断裂。当减小应力或降低温度时, 第 III 阶段延长, 甚至不出现第 IV 阶段材料就断裂了; 相反, 如果增加应力或提高温度, 第 III 阶段就会缩短甚至消失, 试样经过减速蠕变后很快进入第 IV 阶段而断裂。

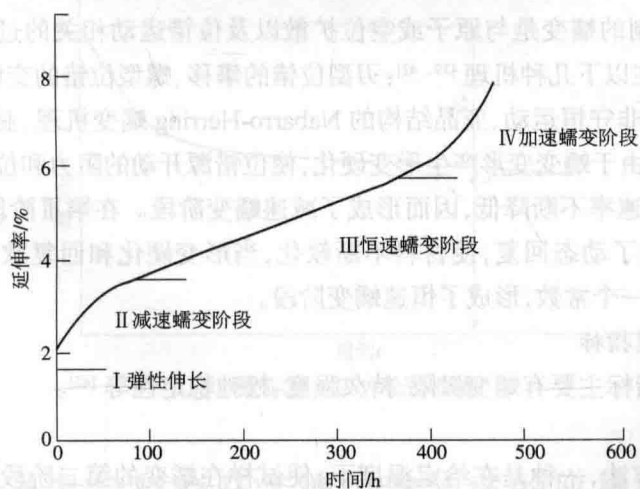


图 5-20 陶瓷的蠕变曲线

1. 蠕变机理

控制高温蠕变的机理分为两大类: 晶界机理和晶格机理^[39]。

1) 晶界机理

晶界机理仅关系到多晶体的蠕变过程,它控制的是晶界形变,即多晶基体中经历相对运动的过程。陶瓷晶界可能存在第二相物质,也可能是不含第二相的微晶态晶界。

含有第二相物质的晶界蠕变机理:当晶界处含有牛顿液态或似液态的第二相物质,沿晶界面的切变速率以下式表示^[40]:

$$\dot{\gamma}_{\text{gb}} = \frac{A \tau D_{\text{ph}}}{KT} \quad (5-13)$$

式中 $\dot{\gamma}_{\text{gb}}$ ——沿晶界的切变速率;

A ——与材料有关的参数;

D_{ph} ——液相晶界的扩散系数,与第二相物质的热激活有关。

若该液相层具有适当厚度,并且晶界两侧晶粒的不规则程度对切变过程不至于起到阻碍作用,蠕变速率就具有牛顿黏滞流动的特征,并受到处于张应力作用下的晶界分离速率的控制^[28]。而如果晶界的不规则程度相当严重,晶界层的厚度又极其有限,蠕变速率就受到几何学方面的障碍所控制,不再具有牛顿黏滞性的特征。

在单相陶瓷中,导致晶粒移动的原因可能有晶粒的纯弹性形变、空位扩散流动和晶界滑移等。其中,空位扩散是控制陶瓷高温蠕变的重要机制^[36],这一机理是把蠕变看成外应力作用下的空位定向扩散过程。当多晶体中一个孤立的四方晶粒受到切变应力时,处于受张状态的晶界就拥有比平衡值高的空位浓度,而处于受压的晶界的空位浓度则低于平衡值。因此,空位浓度差就建立起穿越晶体或沿晶界的空位流动,定向的空位流动相当于反向的物质流动,因而导致该晶粒沿受张力的方向伸长,为了维持晶粒之间的紧密结合,相邻晶粒就必须做相对滑移。

2) 晶格机理

晶格机理控制的蠕变是与原子或空位扩散以及位错运动相关的过程。根据位错作用形式的不同存在以下几种机理^[39, 42]:刃型位错的攀移、螺型位错的交滑移、位错环的分解、割阶螺位错的非守恒运动、亚晶结构的 Nabarro-Herring 蠕变机理、亚晶界上的位错攀移。在第Ⅱ阶段,由于蠕变变形产生形变硬化,使位错源开动的阻力和位错滑动的阻力逐渐增大,只是蠕变速率不断降低,因而形成了减速蠕变阶段。在第Ⅲ阶段,由于形变硬化的不断发展,促进了动态回复,使材料不断软化,当形变硬化和回复软化达到动态平衡时,蠕变速率成为一个常数,形成了恒速蠕变阶段。

2. 蠕变的性能指标

蠕变的性能指标主要有蠕变极限、持久强度、松弛稳定性等^[42]。

1) 蠕变极限

有两种表示方法,一种是在给定温度下,使试样在蠕变的第二阶段产生规定稳态蠕变速率的最大应力,记为 $\sigma_{\dot{\epsilon}}^T$ (MPa),其中, T 表示温度(℃), $\dot{\epsilon}$ 表示稳态蠕变速率(%/h);另一种是在给定温度和时间的条件下,使试样产生规定的蠕变应变的最大应力,记为 $\sigma_{\epsilon/t}^T$ (MPa),其中, T 表示测试温度(℃), ϵ/t 表示给定的时间 t 内产生蠕变应变 ϵ 。对于

按稳态蠕变速率定义的蠕变极限,测量程序为:在同一温度、不同应力下进行蠕变试验,至少测量出 4 条蠕变曲线;求出蠕变曲线第二阶段直线部分的斜率,此即稳态蠕变速率。

2)持久强度

某些在高温下工作的机件,蠕变变形很小或对变形要求不严格,只要求机件在使用期间内不发生断裂。在这种情况下,用持久强度来作为评价材料、设计机件的主要依据。持久强度是材料在一定温度下和规定时间内,不发生蠕变断裂的最大应力,记作 σ_r^T (MPa)。材料的持久强度是实验测定的,持久强度试验时间通常比蠕变极限试验要长得多,根据设计要求,持久强度试验最长可达几万至几十万小时,进行如此长时间的试验比较困难,而且需要消耗大量的人力和财力,所以,工程上采用短时间的持久强度试验数据,然后进行外推,得出长时间的持久强度。

3)松弛稳定性

材料在恒变形的条件下,随着时间的延长,弹性应力逐渐降低的现象称为应力松弛。材料抵抗应力松弛的能力称为松弛稳定性。松弛稳定性可以通过松弛试验测定的应力松弛曲线来评定,材料的松弛曲线是在规定的温度下,对试样施加载荷,保持初始变形量恒定,测定试样上的应力随时间而下降的曲线。如图 5-21 所示, σ_0 为初始应力,随着时间的延长,试样中的应力不断变小。应力松弛试验中,任一时间试样上所保持的应力成为剩余应力 σ_{sh} ;试样上所减少的应力,即初始应力与剩余应力之差称为松弛应力 σ_{so} 。松弛稳定性可以用来评价材料在高温下的预紧能力,对于高温状态下工作的紧固件,在选材和设计时就应该考虑材料的松弛稳定性。

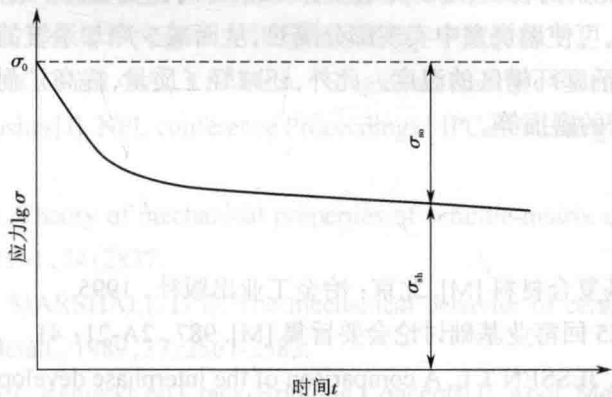


图 5-21 应力松弛曲线

5.6 陶瓷基复合材料在交通运输领域的应用

陶瓷基复合材料已经或者即将实用化的领域包括刀具、滑动构件、航空航天构件、发动机附件、能源构件等^[45-47]。

5.6.1 纤维增强陶瓷基复合材料应用

利用 CVI 法制备的 C_f/SiC 、 SiC_f/SiC 复合材料的主要应用目标是高温氧化环境下的部件,如涡轮叶片、火箭发动机喷管等。此外, C_f/SiC 、 SiC_f/SiC 复合材料优异的耐磨和耐高温性能,使得其可以应用于交通运输领域中的制动材料。 C_f/SiC 复合材料是继粉末冶金和 C/C 复合材料之后发展起来的一种高性能制动材料。德国斯图加特大学和德国航天研究所等单位的研究人员开始进行 C/C-SiC 复合材料应用于摩擦领域的研究,并研制出 C/C-SiC 刹车片,将其应用于 Porsche(保时捷)轿车中;法国 TGVNG 高速列车和日本新干线已试用 C/C-SiC 闸瓦。

5.6.2 结构陶瓷材料的应用

陶瓷基复合材料在涡轮增压零件中最常规的应用是增压器涡轮,与金属涡轮相比,陶瓷涡轮质量更轻,转动惯量更低,增压器的动态响应性更高,更耐高温且提高工作效率。此外,陶瓷基复合材料还可以应用于气缸盖、活塞销以及排气管等。 SiC_w/Si_3N_4 是最被看好的结构材料,利用其耐高温、耐磨损性能,在陶瓷发动机中可用作燃气轮机的转子、定子;无水冷陶瓷发动机中的活塞顶和燃烧器。碳纤维强化 Si_3N_4 具有很高的耐热性能,若今后有更好的纤维问世,则该类复合材料的耐热性能还会进一步提高。

5.6.3 颗粒增强陶瓷基复合材料的应用

颗粒增强陶瓷基复合材料主要用于高温材料和超硬高强材料。在高温领域可用作陶瓷发动机中燃气轮机的转子、定子和蜗形管、无水冷陶瓷发动机中的活塞顶盖。活塞部分采用陶瓷材料后,可使燃烧室中实现部分隔热,从而减少冷却系统的容量,在高强化柴油机中可有效降低活塞环槽区的温度。此外,还减轻了质量,提高了耐热性和强度,耐磨性加强,可减少环槽的磨损等。

参考文献

- [1] 于春田. 金属基复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [2] 安田荣一. 第 25 回窑业基础讨论会要旨集 [M]. 987, 2A-21: 41.
- [3] BENDER B A, JESSEN T L. A comparison of the interphase development and mechanical properties of Nicalon and Tyranno SiC fiber-reinforced $ZrTiO_4$ matrix composites. J. Mater. Res. 1994;9(10):2670-2676.
- [4] SINGH R. Preparation of group IIIA-VA compounds such as boron nitride, and of boron nitride films and coatings. J Brun M Adv Ceram Nearer, 1992, 3:235.
- [5] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:104.
- [6] 尹洪峰, 任耘, 罗发. 复合材料及其应用 [M]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 2003:104.

- [7] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [8] 郑明新. 工程材料 [M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- [9] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [10] 陈贻瑞, 王建. 基础材料与新材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1994.
- [11] JACK K H, WILSON W I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems[J]. *Nature Phys Sci.*, 1972, 238: 28-29.
- [12] 天津大学技陶教研室, 特种陶瓷委员会. 特种陶瓷研讨班学习资料下册. 1997: 56.
- [13] HUANG X N, NICHOLSON P S. Mechanical properties and fracture toughness of α - Al_2O_3 -platelet-reinforced Y-PSZ composites at room and high temperatures[J]. *Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76(5): 1294-1301.
- [14] 沈毅, 张晓彬. 超高温烧成对 Al_2O_3 晶粒形貌的影响 [M]. *耐火材料*, 1993, 27(1): 60-61.
- [15] 唐纳德·日·阿斯科兰. 材料科学与工程 [M]. 刘海宽, 等, 译. 宇航出版社, 1988.
- [16] LANGE F F. Transformation toughening: part 3 experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system. *J. Mater. Sci.*, 1982, 17(1): 240-246.
- [17] 谢希文, 过梅丽. 材料科学与工程导论 [M]. 北京: 航空航天大学出版社, 1991.
- [18] 胡保全, 牛晋川. 先进复合材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [19] 沃丁柱. 复合材料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [20] 贾成厂. 陶瓷基复合材料导论 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [21] 车剑飞, 黄洁雯, 杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [22] 吴健泽. 陶瓷基复合材料的基本力学性能测试 [J]. *宇航材料工艺*, 1996, 6: 36-38, 43.
- [23] AVESTON J, COOPER G A, KELLY A. "Single and Multiple Fracture," The properties of fiber composites[J]. *NPL conference Proceedings (IPC Publishing Guildford)*, 1971: 15-26.
- [24] CURTIN W A. Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites[J]. *J Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74: 2837.
- [25] EVANS A G, MARSHALL D B. The mechanical behavior of ceramic matrix composites[J]. *Acta Metall.*, 1989, 37, 2567-2583.
- [26] BAO G, SUO Z. Remarks on Crack-Bridging Concepts[J]. *Appl. Mech. Rev.*, 1992, 45: 355-356.
- [27] COX B N. Extrinsic Factors in the Mechanics of Bridged Cracks[J]. *Acta. Metall. Mater.*, 1991, 39: 1189-1201.
- [28] COX B N, LO C S. Load Ratio, Notch, and Scale Effects for Bridged Cracks in Fibrous Composites[J]. *Acta. Metall. Mater.*, 1992, 40: 69-80.
- [29] COX B N, MARSHALL D B. Crack bridging in the fatigue of fibrous composites[J]. *Fa-*

- tigue Fract. Eng. Mater., 1991, 14:847-861.
- [30] CADY C M MACKIN T J, EVANS A G. Silicon Carbide/Calcium Aluminosilicate: A Notch-Insensitive Ceramic-Matrix Composite[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78:77-82.
- [31] EVANS A G, DOMERGUE J M, VAGAGGINU E. Methodology for Relating the Tensile Constitutive Behavior of Ceramic-Matrix Composites to Constituent Properties[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77:1425-1435.
- [32] HEREDIA F E, SPEARING S M, MOSHER P, et al. Mechanical properties of continuous-fiber-reinforced carbon matrix composites and relationships to constituent properties[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75:3017-3025.
- [33] HEREDIA F E, SPEARING S M, MACKIN T J, et al. Notch Effects in Carbon Matrix Composites[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77:2817-2827.
- [34] BRONSTED P, HEREDIA F E, EVANS A G. In-plane Shear Properties of 2-D Ceramic Matrix Composites[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77:2569-2574.
- [35] 岩佐美喜男. セラミックス先端材料 - 強度と微構造 [M]. オーム社, 1991.
- [36] 和田重孝, 清重正典. セラミックス, 1992, 27:970-974.
- [37] 正木英之, 和田重孝. 日本セラミックス協会志, 1993, 101:221.
- [38] 曲远方. 无机非金属材料专业实验 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2003:14-17.
- [39] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [40] OROWAN E. The creep of metals[J]. J West Scotland Iron and Steel Inst., 1947; 54: 45-96.
- [41] LANGE F F. Deformation of Ceramic Materials, R C bradt and R E Tressler (ed.), Plenum Press, N Y, 1975, 361.
- [42] 王从曾. 材料性能学 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2004.
- [43] 贾成厂, 李汶霞, 郭志猛, 等. 陶瓷基复合材料导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [44] 车剑飞, 黄洁雯, 杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [45] 刘雄亚, 郝元恺, 刘宁. 无机非金属复合材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

第6章 树脂基复合材料

6.1 概述

6.1.1 树脂基复合材料的发展史^[1-3]

树脂基复合材料是目前结构复合材料中发展最早、研究最多、应用最广、规模最大的一类。树脂基复合材料始于20世纪初,人们用苯酚和甲醛反应,制成了酚醛树脂,再把酚醛树脂与纸、布、木片等复合到一起制成了层压制品,这种层压制品具有很好的电绝缘性能及强度。20世纪40年代玻璃纤维增强树脂复合材料的出现是现代复合材料发展的重要标志。玻璃纤维复合材料首先在第二次世界大战中用于制造军用飞机雷达罩和远航副油箱。1942年采用手糊工艺制成了第一艘玻璃钢渔船;20世纪60年代在各种型号固体火箭上的应用取得成功,如美国把玻璃纤维复合材料用于制造火箭发动机壳体以及燃料用的高压容器上。20世纪60年代末期则用玻璃纤维复合材料制成了直升机旋翼叶等。我国树脂基复合材料的发展始于20世纪50年代,是由当时的建材部赖际发部长首先倡导的,他根据1956年访问苏联时对“Стеклопластика”的认识,认为这种新材料内含玻璃,强度又比钢高,遂起名玻璃钢。

20世纪60—70年代,复合材料不仅可用玻璃纤维来增强,还由于新型的纤维材料,如硼纤维、碳纤维、碳化纤维、芳纶(kevlar)纤维等的出现,使得复合材料的综合性能得到了很大的提高,从而使复合材料的发展进入到了新的阶段。这些材料中,以碳纤维为例,其复合后的材料不但比强度超过了玻璃纤维复合材料,而且比模量达其5~8倍。这使结构的承压能力和承受动力负荷能力大为提高。目前碳纤维复合材料不仅用于一般的航空结构件,而且也应用于制造主要承力结构件。

20世纪80年代后,树脂基复合材料的制备工艺及理论研究逐渐完善,除了玻璃钢的普遍使用外,先进复合材料在航空航天、船舶、汽车、建筑、文体用品等各个领域都得到了广泛的应用。先进复合材料的出现与应用也向传统的热固性树脂复合材料提出了新的挑战,其工艺理论不断完善,新产品的开发应用领域不断扩大。

由于复合材料的最大特点是性能的可设计性,因而使它能广泛应用于国民经济各个领域,顺利解决了尖端科学技术中宇航材料、隐形技术、复合装甲、信息技术、新能源材料、生物医用材料及智能材料等一系列高精尖技术难题。

6.1.2 树脂基复合材料的分类

树脂基复合材料通常按两种方式分类。一种是以基体性质分类,树脂基复合材料可分为热固性树脂基复合材料和热塑性树脂基复合材料。

另一种按增强体类型及其在复合材料中分布状态分类,树脂基复合材料可分为:纤维增强树脂基复合材料、晶须增强树脂基复合材料、粒子增强树脂基复合材料。纤维增强树脂基复合材料又可分为连续纤维和不连续纤维增强树脂基复合材料。纤维增强树脂基复合材料根据纤维的种类可分为:玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等增强树脂基复合材料。

通常意义上的树脂基复合材料似乎就是指纤维增强塑料,而为各种目的加入各种填料的高分子材料通常不在这里讨论。

6.2 树脂基复合材料的聚合物基体

6.2.1 概述

聚合物基体是树脂基复合材料的一个必需组分。在复合材料成型过程中,基体经过复杂的物理、化学变化,与增强体纤维复合成具有一定形状的整体,因而基体性能直接影响复合材料性能。基体的主要作用包括:①将纤维黏合成整体并使纤维位置固定,在纤维之间传递载荷,并使载荷均衡;②决定复合材料的一些性能。如复合材料的高温使用性能(耐热性)、横向性能、剪切性能、耐介质性能(如耐水性、耐化学品性能)等;③决定复合材料的成型工艺方法及工艺参数的选择;④保护纤维免受各种损伤。此外,对复合材料一些性能有重要影响,如纵向拉伸、压缩性能、疲劳性能、断裂韧性等。

用于复合材料的聚合物基体有很多种,按树脂热行为可分为热固性及热塑性两类;按树脂特性及用途分为:一般用途树脂、耐热树脂、耐候性树脂、阻燃树脂等;按成型工艺分为:手糊用树脂、喷射用树脂、胶衣用树脂、缠绕用树脂、拉挤用树脂、RTM用树脂、SMC树脂等。由于不同的成型方法对树脂的要求不同,如黏度、适用期、胶凝时间、固化温度等,因而不同工艺应选用不同型号的树脂。

6.2.2 热固性基体

热固性基体是传统的复合材料基体,其在制成最终产品前,通常为分子量较小的液态或固态预聚体,经加热或固化剂发生化学反应后,形成不溶熔的三维网状高分子,其最大特点是具有良好的工艺性。由于固化前热固性树脂黏度很低,因而宜于在常温下浸渍纤维,并在较低的温度和压力下固化成型;固化后具有良好的耐药性和抗蠕变性。缺点是预浸料需低温冷藏且储存期有限,成型周期长和材料韧性差。常见的热固性树脂有:不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂等。表 6-1 是几种常见的热固性树脂(浇铸体)典型的物理

及力学性能^[3]。

表 6-1 常见热固性树脂(浇注体)典型的物理及力学性能

树脂	酚醛树脂	聚酯树脂	环氧树脂
密度 /(g/cm ³)	1.30~1.32	1.10~1.40	1.20~1.30
热变形温度 /℃	78~82	60~100	100~200
拉伸强度 /MPa	42~64	34~105	55~130
拉伸模量 /GPa	~3.2	2.0~4.4	2.75~4.10
断裂伸长率 /%	1.5~2.0	1.0~3.0	1.0~3.5

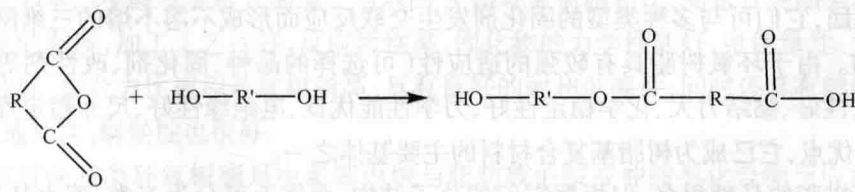
1. 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂是指不饱和聚酯在乙烯基类交联单体中的溶液。通常,不饱和聚酯是由不饱和二元羧酸或酸酐、饱和二元羧酸或酸酐与二元醇缩聚而成,在缩聚反应结束后加入乙烯基类单体(通常为苯乙烯)配成黏稠的液体树脂。

人类早在 20 世纪 30 年代就合成了不饱和聚酯树脂。不饱和聚酯的分子链中存在不饱和双键,在一定条件下可转变为不溶熔的体型结构。进一步的研究发现,在不饱和聚酯树脂中加入乙烯基类单体,其固化速率可提高 30 多倍,不饱和聚酯与乙烯基类单体快速交联反应的这一重要发现,使不饱和聚酯树脂从 1941 年起获得大规模的应用。

不饱和聚酯树脂在过氧化物引发剂、有机酸钴促进剂的存在下,可以在室温固化。因此,不饱和聚酯树脂可在室温下成型制备纤维增强塑料,成型工艺简单,特别适用于制造大型复合材料制品。不饱和聚酯树脂能适合多种成型工艺,如手糊成型、喷射成型、RTM 成型、模压成型、缠绕成型、拉挤成型等。因此,对于复合材料工业,不饱和聚酯树脂是一类非常重要的合成树脂。与环氧树脂相比,不饱和聚酯树脂的固化收缩率较大、耐热性较差,但由于其价格较便宜,制造方便,因而作为通用复合材料的玻璃钢仍在市场中占主导地位,广泛用于电器、建筑、防腐、交通等许多领域。

通用型不饱和聚酯树脂是由顺丁烯二酸酐(简称顺酐)、邻苯二甲酸酐(简称苯酐)和 1, 2- 丙二醇合成得到的。以酸酐为原料与二元醇进行缩聚的特点在于首先进行酸酐的开环加成反应,形成羟基酸:



生成的羟基酸进一步进行缩聚反应,例如,羟基酸分子之间缩聚:



或羟基酸与二元醇进行缩聚反应:



等等。

不饱和聚酯树脂的性能取决于单体类型和比例,饱和二元酸与不饱和二元酸比例越大,则树脂韧性越好,但耐热性越差。

不饱和聚酯树脂的固化过程可通过引发剂、光、高能辐射等,引发分子链中的双键与可聚合的乙烯类单体进行自由基共聚反应,使线型的聚酯分子链交联成具有三维网状结构的分子,具有链引发、链增长和链终止三个自由基聚合反应的特点。这个固化过程是一个复杂的物理和化学变化的过程。在此过程中液体树脂发生交联反应而转变为不溶熔的三维网状结构的固化物,可分为凝胶、定型和熟化三个阶段。凝胶阶段是指从液态的树脂到失去流动性形成半固体凝胶,定型阶段是指从凝胶到具有一定硬度和固定的形状,此时树脂尚未完全固化,性能还未完全稳定,处于中间的变化阶段。熟化阶段是指从定型阶段到表观上已经变硬而具有一定力学性能,经过后处理,即具有稳定的化学与物理性能而可供使用的阶段。

在固化过程中交联单体的种类及用量也会对固化树脂的性能产生很大的影响,交联单体可分为单官能团单体、双官能团单体和多官能团单体。常用的有苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯以及烯丙基酯类单体等。

除了通用型不饱和聚酯树脂外,还有许多其他类型的不饱和聚酯树脂,如乙烯基酯树脂、烯丙基酯树脂、阻燃型不饱和聚酯树脂等。

2. 环氧树脂

环氧树脂的合成始于20世纪30年代,于40年代后期开始工业化,50年代至70年代又相继发展了许多环氧树脂品种。环氧树脂固化物具有优异的综合性能,它们可用作黏合剂、涂料、浇注料和纤维增强复合材料的基体树脂等等,广泛用于机械、电机、化工、航空航天、船舶、汽车、建筑等工业部门。

环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上环氧基团的线型有机高分子化合物,一般它们的相对分子质量都不大。环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为特征,环氧基团可以位于分子链的末端、中间或成环状结构。由于分子结构中含有活泼的环氧基团,它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不溶不熔的三维网状结构的高聚物。由于环氧树脂具有较强的适应性(可选择的品种、固化剂、改性剂等种类很多)、工艺性好、黏结力大、化学稳定性好、力学性能优良、电绝缘性好、尺寸稳定性好以及耐霉菌等优点,它已成为树脂基复合材料的主要基体之一。

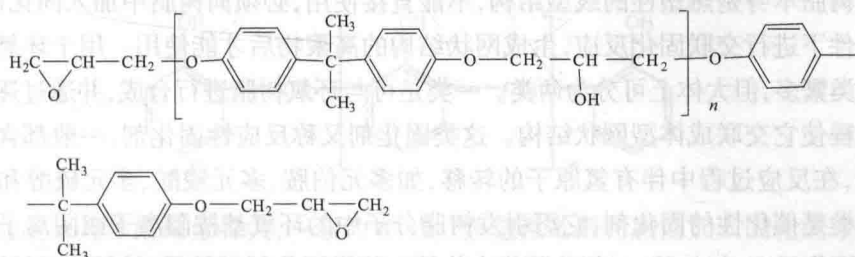
环氧树脂的品种很多,但根据它们的分子结构,大体上可分为五类:缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、线型脂肪族类和脂环族类。前三类环氧树脂是由环氧氯丙烷与含有活泼氢原子的化合物,如酚类、醇类、有机羧酸类、胺类等缩聚而成。后两类环氧

树脂是由带双键的烯烃用过醋酸或在低温下用过氧化氢进行环氧化而制得。按官能团数量也可分为普通环氧(二官能团)、多官能环氧(三个以上官能团);按耐热性可分为通用环氧、耐热环氧、耐高温环氧等。

环氧树脂按其主要组成物质不同可分别以代号表示。环氧树脂以一个或两个汉语拼音字母与两位数字作为代号,以表示类别及品种。代号的第一位采用主要组成物质名称,取其主要组成物质汉语拼音的第一个字母,若遇相同则加取第二个字母,以此类推。第二位是组成中若有改性物质,则也用汉语拼音字母表示。若未改性则加一标记“-”。第三位和第四位标志出该产品的主要性能值:环氧值的算术平均值。

工业上用量最大的环氧树脂是缩水甘油醚型环氧树脂,是由含活泼氢的酚类或醇类与环氧氯丙烷缩聚而成,而其中又以双酚 A 型环氧树脂为主,其次为酚醛多官能环氧。此外,少量还有丙三醇、季戊四醇、多缩二元醇等类型环氧树脂。

双酚 A 型环氧树脂是由二酚基丙烷(双酚 A)与环氧氯丙烷在碱性催化剂作用下经缩聚而成的低聚物,其结构通式如下:



式中, $n=0\sim 19$,平均分子量为 300~700。当 $n=0$ 时,为浅黄色的低分子黏性液体;当 $n\geq 2$ 时,为高相对分子质量的脆性固体。相对分子质量在 300~700 之间,软化点小于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的,称为低相对分子质量树脂(软树脂);相对分子质量在 1 000 以上,软化点大于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的,称为高相对分子质量树脂(硬树脂)。前者主要用于胶接、层压、浇铸等方面,而后者主要用于油漆等方面。

缩水甘油酯类环氧树脂是由环氧氯丙烷与有机酸在碱性催化存在下,生成的氯化醇脱去氯化氢所得的产物。常见的缩水甘油酯类环氧树脂主要有邻苯二甲酸双缩水甘油酯和四氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯。与双酚 A 型环氧树脂相比,缩水甘油酯类环氧树脂具有较低的黏度,加工工艺性好,反应活性高,固化物的力学性能好,电绝缘性、尤其是耐电痕迹性好,黏合力比通用环氧树脂高;具有良好的耐超低温性,同时还具有较好的表面光泽度、透光性、耐候性也很好。

缩水甘油胺类环氧树脂是由氧氯丙烷与脂肪族伯胺或仲胺类化合物反应而成的环氧树脂。这类树脂的特点是:多官能度,环氧当量高,交联密度高,耐热性显著提高。其主要缺点是有一定的脆性。常用的有 4, 4' - 二氨基二苯甲烷环氧树脂 (TGMDA)、对氨基苯酚环氧树脂、三聚氰酸环氧树脂和海茵环氧树脂。典型的缩水甘油胺类环氧树脂是

TGMDA,它是由 4, 4' - 二氨基二苯甲烷与环氧氯丙烷反应制得的一种液态四官能团环氧树脂。用二氨基二苯砜固化后具有比较高的耐热性,是用于航空领域的主要品种。

脂肪族环氧树脂与双酚 A 型环氧树脂及脂环族环氧树脂不同,这类树脂的主要特点是分子结构中既无苯环,也无脂环结构,仅有脂肪链,环氧基与脂肪链相连。由于这类树脂的脂肪链是与环氧基直接相连,所以柔韧性比较好,但耐热性较差。常用的有环氧丁二烯树脂(2000 环氧树脂)。

脂环族环氧树脂是由脂环族烯烃的双键经环氧化而得,它们的分子结构和双酚 A 型环氧树脂及其他环氧树脂有很大差异,而且合成方法也与其他环氧树脂完全不同。脂环族环氧树脂固化物具有下列一些特点:较高的抗压与抗拉强度,耐电弧性较好,耐紫外光老化性能及耐候性较好,长期曝置在高温条件下仍能保持良好的力学性能和电性能。比较具有代表性的脂环族环氧树脂包括二氧化双环戊二烯(6207 树脂或 R-122 树脂)、3, 4- 环氧基 -6- 甲基环己烷甲酸 3', 4'- 环氧基 -6'- 甲基环乙烷甲酯(环氧 201 或 H-71 树脂)和二氧化双环戊烯基醚。

环氧树脂本身是热塑性的线型结构,不能直接使用,必须向树脂中加入固化剂,在一定温度条件下进行交联固化反应,生成网状结构的高聚物后才能使用。用于环氧树脂的固化剂种类繁多,但大体上可分为两类。一类是可与环氧树脂进行合成,并通过逐步聚合反应的历程使它交联成体型网状结构。这类固化剂又称反应性固化剂,一般都含有活泼的氢原子,在反应过程中伴有氢原子的转移,如多元伯胺、多元羧酸、多元硫醇和多元酚等。另一类是催化性的固化剂,它可引发树脂分子中的环氧基按阳离子或阴离子聚合的历程进行固化反应,如叔胺、三氯化硼络合物等。两类固化剂都是通过树脂分子结构中具有的环氧基或仲羟基的反应完成固化过程的。

由于环氧树脂固化剂的品种繁多,各有其特点,所以,采用不同的固化剂将使环氧树脂的操作工艺性及固化产物的性能产生巨大的差别。因此,充分地了解固化剂的特性,合理地选用固化剂是环氧树脂使用中十分重要的问题。选择固化剂应考虑制品的性能要求,更重要的应尽可能地满足操作工艺上的要求,如允许的固化温度,与树脂的互溶性,胶液黏度与使用期以及毒性等。常用固化剂包括脂肪族或芳香族胺类,有机多元酸或酸酐等。

单纯的环氧树脂固化后是很脆的,为了改善这一性能,常向体系中加入增韧剂。它不但能改善树脂的冲击强度和耐热冲击性能,还能减少固化时的反应热和收缩率。但增韧剂的加入会导致树脂耐热性、电性能、耐化学腐蚀性及其某些力学性能的下降。

3. 酚醛树脂

酚醛树脂是酚类和醛类缩聚产物的统称,一般指由苯酚和甲醛缩聚而成的树脂。

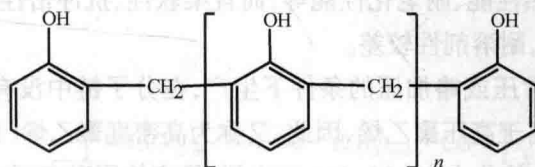
酚醛树脂虽然是最早的一类热固性树脂,但由于它原料易得、合成方便,以及树脂固化后性能能够满足许多使用要求,因此,在工业上仍得到广泛的应用。用酚醛树脂制得的复合材料耐热性高,能在 150~200 °C 范围内长期使用,并具有吸水性小、电绝缘性好、耐腐蚀、尺寸稳定等特点。同时,酚醛树脂本身又有广泛的改性余地,现在已被广泛应用于

制造玻璃纤维增强塑料,用于制造宇宙飞行器的耐烧蚀材料、印制电路板、隔热板、摩擦材料等。

工业上生产酚醛树脂是通过控制原料苯酚和甲醛的摩尔比以及反应体系的 pH 值,就可以合成出两种性质不同的酚醛树脂:热固性酚醛树脂和热塑性酚醛树脂。

热固性酚醛树脂又称为一阶树脂,它含有可进一步反应的羟甲基活性基团,如果合成反应不加以控制,最终将形成不溶不熔的具有三维网状结构的固化树脂。通过控制反应程度,可以获得适合不同用途的树脂。热固性酚醛树脂可以在加热条件下固化,也可以在酸性条件下固化。用其制备复合材料时常采用加压热固化工艺,最终固化温度一般控制在 175 ℃左右。在酚醛树脂中加入酸类固化剂可使其在室温下固化。常用的酸类固化剂是盐酸或磷酸,也可以用对甲苯磺酸、苯酚磺酸或其他的磺酸。

热塑性酚醛树脂又称为二阶树脂,是线性树脂,其酚基与亚甲基连接,不带羟甲基活性基团,进一步反应不会形成三维网络结构,只有加入固化剂后才能进一步形成具有三维网络结构,其分子结构式为:



其聚合度 n 与苯酚用量有关,一般为 4~12。热塑性酚醛树脂需加入固化剂才能进一步固化,常用的固化剂有六次甲基四胺、多聚甲醛等,其中,应用最广泛的是六次甲基四胺。

酚醛树脂可以通过改性来增加其韧性以及与增强材料的黏结性能、耐热性能、耐潮湿性能等。常用的方法主要有封锁酚羟基和引入其他组分。用于纤维增强复合材料的酚醛树脂很多是改性的,如硼酚醛、有机硅酚醛等。

6.2.3 热塑性聚合物基体

热塑性树脂是以天然树脂和合成树脂为基础的一种线型高分子有机化合物。其中的合成树脂是以煤、电石、石油、天然气等为原料,通过化学方法合成得到的。它的来源丰富,价格低廉,有广阔的发展前景。

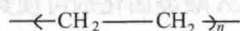
热塑性树脂的特点就是加热软化甚至熔融,冷却后硬化,这个过程是可以反复进行的,因此,热塑性树脂加工成型方便、成型周期短、可再成型、易于修补、废品及边角料可再生利用。虽然热塑性树脂复合材料的起步较晚,但与热固性树脂复合材料相比有许多优点,其中最重要就是高断裂韧性(高断裂应变和高冲击强度)。因此,热塑性树脂复合材料近些年来发展得非常迅速。然而,热塑性基体的应用也会受到一定限制。首先是热塑性基体的熔体或溶液黏度很高,纤维浸渍困难,预浸料制备及成型需要在高温高压下

进行;此外,像聚碳酸酯或尼龙这样一些工程塑料,因耐热性、抗蠕变性等方面的问题而使应用受到限制。常用的热塑性树脂有聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚砜等。

1. 聚烯烃树脂

聚烯烃的主要品种有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

聚乙烯是热塑性树脂中产量最高,应用最广的聚烯烃类高分子化合物,约占世界塑料总产量的 1/3。制造方法有高压法、中压法、低压法和辐射聚合法等,目前工业上多用密度大小来区别其种类,结构式为:

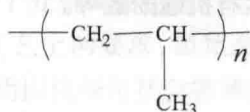


高压聚乙烯是聚乙烯中密度最小的一种,因此又称为低密度聚乙烯(LDPE),通常由高压法生产。此类聚乙烯大分子具有较多的支链,而且分子结构缺乏规整性,密度一般为 $0.910\sim 0.925\text{ g/cm}^3$,结晶度为 $60\%\sim 80\%$,熔点为 $105\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 。高压聚乙烯具有良好的电绝缘性能、力学性能、耐热性能、耐老化性能等,而且柔软性、抗冲击性和透明性均很好。但是透气性、透湿性较大,耐溶剂性较差。

低压聚乙烯是在常压或略加压的条件下生产,在分子链中没有长支链,密度一般为 $0.941\sim 0.956\text{ g/cm}^3$,略高于高压聚乙烯,因此,又称为高密度聚乙烯(HDPE)。低压聚乙烯的结晶度为 $85\%\sim 90\%$,软化点在 $120\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,最高使用温度可达 $100\text{ }^\circ\text{C}$,而且与高压聚乙烯相比,它具有更高的力学性能和硬度以及更好的耐化学试剂性能。

聚乙烯具有良好的耐寒性、耐水性、化学稳定性和优良的介电性能,但是它耐热性、强度和刚度差,容易发生环境应力开裂。作为工程材料使用时,需要添加长纤维或短纤维增强。

聚丙烯是以丙烯为单体聚合而成的热塑性聚合物,也包括以丙烯为主与少量其他单体的共聚物,其分子结构式为:



根据聚丙烯分子结构中甲基的空间位置,聚丙烯可分为等规、间规和无规立构聚丙烯。通常所称的聚丙烯均指等规立构聚丙烯。在目前生产的聚丙烯中,95%为等规聚丙烯,其余为无规或间规聚丙烯。

聚丙烯通常为半透明无色固体,无臭无毒。聚丙烯的性质与立体规整性(即等规度)有很大的关系。等规度高的聚丙烯易结晶,其结晶度一般为 $30\%\sim 70\%$,结晶部分密度为 0.935 g/cm^3 ,非晶部分密度为 0.851 g/cm^3 。等规聚丙烯的结晶度为 $60\%\sim 70\%$,等规度大于 90% ,热变形温度为 $90\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$,密度为 $0.90\sim 0.91\text{ g/cm}^3$,其强度及刚度均优于聚乙烯,具有突出的耐弯曲疲劳性能、耐化学药品性和力学性能,而且吸水率低。但是也有一些缺点,如:易老化、低温脆性大、成型收缩率大、耐蠕变性差及黏结性能不好等。近年来用玻

玻璃纤维增强聚丙烯得到了很大的发展,它的各方面性能都要优于未增强的聚丙烯。表 6-2 是聚丙烯经玻璃纤维增强前后的力学性能变化情况^[4]。

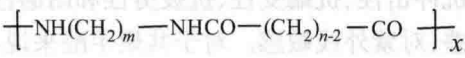
表 6-2 玻璃纤维对聚丙烯力学性能的影响

性能	均聚聚丙烯		共聚聚丙烯	
	未增强	40% 玻纤维增强	未增强	40% 玻纤维增强
拉伸强度 /MPa	30~40	57~103	28~38	41~69
弯曲模量 /GPa	1.2~1.7	6.6~6.9	0.9~1.4	4.1~6.6
热变形温度 /℃	49~60	149~166	57~60	137

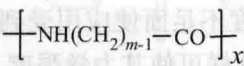
2. 聚酰胺

聚酰胺(PA),又称尼龙,是指主链上含有酰胺基团(—NHCO—)的高分子化合物,分子主要由一个酰胺基和若干个亚甲基或其他环烷基、芳香基构成。聚酰胺可以由二元胺和二元酸通过缩聚反应制得,也可由 ω- 氨基酸或内酰胺自聚而得。聚酰胺的两种通式如下:

聚酰胺 mn



聚酰胺 m



聚酰胺分子链段中重复出现的酰胺基是一个极性基团,这个基团上的氢与另一个酰胺基团链段上的羰基上的氧结合形成氢键。氢键的形成使得酰胺的分子结构易结晶化,而且由于分子间的作用力较大,因而使得聚酰胺有较高的力学强度和熔点。另一方面,在聚酰胺分子中由于次甲基(—CH₂—)的存在使得分子链比较柔顺,因而具有较高的韧性。聚酰胺由于结构不同,其性能也有所差异。聚酰胺具有良好的力学性能,耐油和其他化学试剂腐蚀,耐热,摩擦系数低,耐磨损,自润滑性、吸振性和消声性好。它的主要缺点是亲水性强,吸水后尺寸稳定性差。

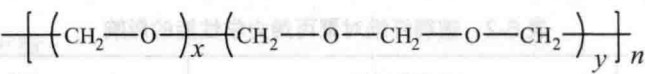
热塑性复合材料基体常用的聚酰胺有 PA66、PA6、PA610、PA11、PA12 等,但用量最多的是 PA66 和 PA6。利用玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维、金属晶须等增强聚酰胺后可在很大程度上弥补聚酰胺性能的不足,其中,玻璃纤维最重要,聚酰胺经玻璃纤维增强后,可降低吸水率,力学强度、刚性、尺寸稳定性和耐热性等明显提高,成为性能优良、用途广泛的工程塑料。

3. 聚甲醛

聚甲醛(POM)又称聚氧亚甲基,是一种无侧链、高密度、高结晶度的线型聚合物,聚

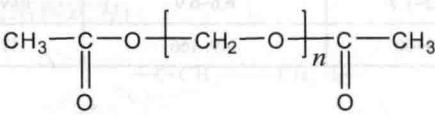
甲醛根据其分子链化学结构的不同,分为均聚甲醛和共聚甲醛两种。

共聚甲醛是三聚甲醛与少量二氧戊环的共聚体,其分子结构式如下:



其中 $x:y=95:5$ 或 $97:3$ 。

均聚甲醛是甲醛或三聚甲醛的均聚体,其分子结构式为:



其中 n 为 1 000~1 500。

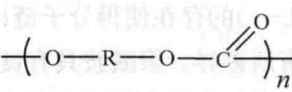
从上述两种化学结构式可以看到,共聚甲醛分子主链的结构中主要含有一C—C—键,也含有部分—C—O—键,均聚甲醛分子主链结构则以—C—C—键为主。两种聚甲醛在结构上虽有差异,但是其基本性能相近。

均聚甲醛是一种高结晶度(75%以上)的热塑性聚合物,熔点约为 175 ℃,并具有较高的硬度和刚度,较好的抗冲击性、抗蠕变性、抗疲劳性和耐磨性,并且耐油及过氧化物,但不耐酸和强碱,耐候性差,对紫外线敏感。对于共聚甲醛来说,由于在其分子主链上引入了少量的—C—C—链可防止因半缩醛分解而产生的甲醛脱出,所以,共聚甲醛的热稳定性较好,但大分子规整度变差,结晶性减弱。

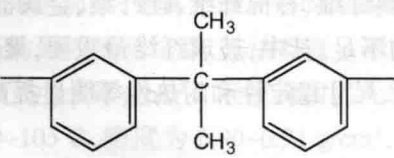
聚甲醛树脂常由于刚性和强度不足而使应用受到限制,所以,人们通常采用玻璃纤维或碳纤维来增强聚甲醛树脂。这样可使其力学强度、尺寸稳定性和耐热性等均有明显的提高,特别是在添加碳纤维后,还可大大提高耐磨性。

4. 聚碳酸酯

聚碳酸酯是指分子主链中含有聚碳酸酯链节的线型高分子化合物。其结构式为:



由于 R 基种类不同,聚碳酸酯可以分为脂肪族、脂环族、芳香族、脂肪—芳族等多种类型,目前最常用的是双酚 A 型聚碳酸酯,其 R 基为:



聚碳酸酯可以看成是较为柔软的碳酸酯链与刚性的苯环相连接的一种结构,从而使

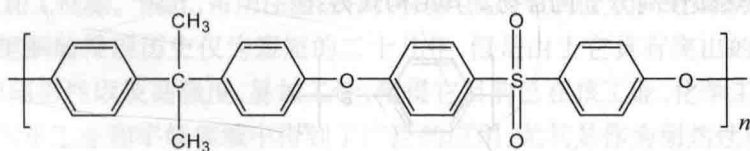
它具有许多优良的性能,是一种综合性能优良的热塑性工程塑料。聚碳酸酯具有较高的抗冲击强度及较好的抗蠕变性能,同时,可见光透过率可达 90% 以上。除此之外,还具有良好的刚性、耐火焰性、电绝缘性、耐热性及尺寸稳定性,可以替代金属和其他材料。其缺点是容易产生应力开裂,耐溶剂性差、不耐碱、高温易水解,与其他树脂相容性差,摩擦系数大,无自润滑性。

如果用碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等来增强聚碳酸酯,可以改善其耐热性、应力开裂性,提高抗张和抗压强度,但是其冲击强度有所下降,同时将失去透明性。

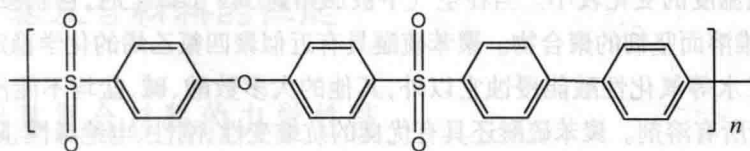
5. 聚砒

聚砒类树脂是指主链上含有砒基和芳环的高分子化合物,按其结构主要可分为三种类型。

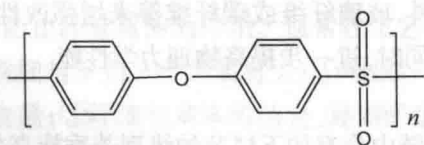
(1) 普通双酚 A 型聚砒,简称聚砒(PSF):



(2) 聚芳砒(PAS):



(3) 聚醚砒(PES):



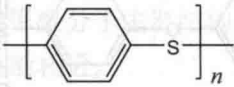
聚砒结构规整,主链上含有苯环和砒基,所以,具有优异的力学性能和很高的玻璃化温度,而且由于大分子链的刚性,使得它在高温下的抗张性能好,抗蠕变性能突出。聚砒的最高使用温度可达 150~165 ℃,能在 -100~150 ℃之间长期使用。聚砒还具有优良的电性能,表现在高频下电性能指标没有明显变化,即使在水、湿气或 190 ℃的高温下,仍可保持高的介电性能。聚砒除了强溶剂、浓硫酸、硝酸外,对其他化学试剂都稳定,在无机酸、碱的水溶液、醇、脂肪烃中不受影响,但溶于氯化烃和芳烃并在酮和酯类中发生溶胀,且有部分溶解。聚砒的主要缺点是它的疲劳强度比较低,所以,在受振动负荷的情况下,不能选用聚砒作为结构材料。

聚芳砒比聚砒有更好的耐高温性能,并且有突出的抗热氧化稳定性。使用温度可达 260 ℃。聚芳砒的力学性能非常好,抗冲击强度也很高。聚芳砒能够耐酸碱,但由于砒基和醚键的存在,也使它溶于二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮等极性溶剂。聚醚砒与聚芳砒一样,在较宽温度范围内显示优良的力学性能。它的长期使用温度为 180~200 ℃,在 180 ℃ 以下,它的抗蠕变性能是热塑性聚合物中最好的。聚醚砒对大多数化学试剂都是稳定的,但可溶于某些极性试剂,如酮类、酯类以及二甲基亚砒等。

聚砒类树脂具有高的力学强度和突出的耐蠕变性能,而且其蠕变性能通过简单的热处理可以得到明显的提高。但是聚砒的耐磨性不如结晶性塑料,通过玻璃纤维增强改性可以使其耐磨性大幅度提高。

6. 聚苯硫醚

聚苯硫醚(PPS)全称为聚次苯基硫醚,是分子链上以苯环和硫原子交替排列构成的高结晶性线型热塑性高分子化合物。其结构式为:

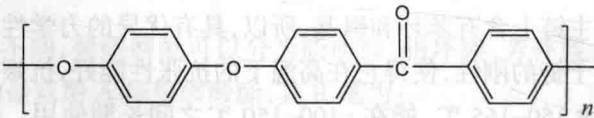


聚苯硫醚是高度结晶的聚合物,具有优良的热稳定性,可在 240 ℃下长期使用,而且其力学强度随温度的变化较小。当在空气中被加热到 345 ℃ 以上时,它就会发生部分交联,形成非常难溶而坚韧的聚合物。聚苯硫醚具有近似聚四氟乙烯的化学稳定性,除了浓硫酸、硝酸、王水等氧化性酸能侵蚀它以外,其他的大多数酸、碱、盐均不能侵蚀它。170 ℃ 以下不溶于所有溶剂。聚苯硫醚还具有优良的抗蠕变性、刚性、电绝缘性、阻燃性、加工成型性及较小的流动磨料磨耗量等。

未增强的聚苯硫醚的拉伸强度、弯曲强度均属中等水平,断裂伸长率和冲击强度也较低,因此,经常采用无机填料、玻璃纤维或碳纤维等来增强改性聚苯硫醚,使其在保持耐热性、阻燃性和耐介质性的同时,进一步提高物理力学性能。

7. 聚醚醚酮

聚醚醚酮(PEEK)是分子链中含有如下链节的线型芳香族高分子化合物:



聚醚醚酮是一种半结晶聚合物,最高结晶度为 48%,外观为白色粉末状,兼具热固性树脂的耐热性、化学稳定性和热塑性树脂的成型加工性。聚醚醚酮具有优异的耐热性,其热变形温度为 135~160 ℃,即使温度在 200 ℃ 以上,仍能保持较高的抗张强度和抗弯模量,当用 20%~30% 的玻璃纤维增强时,热变形温度可提高到 280~300 ℃。在空气中 420 ℃、2 h 情况下失重仅为 2%,500 ℃ 时为 2.5%,550 ℃ 时才产生显著的热失重,600 ℃

时质量损失增到 59%。

聚醚醚酮的突出优点是它的韧性和抗损伤能力。它同时具有优良的耐蠕变性能和耐疲劳性能。聚醚醚酮的电绝缘性能非常优异,体积电阻率为 $10^{15}\sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。它在高频范围内仍具有较小的介电常数和介电损耗。

聚醚醚酮具有良好的耐化学药品性,除浓硫酸外,几乎对任何化学试剂都非常稳定,即使在较高的温度下,仍能保持良好的化学稳定性。另外,它还具有极佳的耐热水性和耐蒸汽性。它可以在 200℃ 的蒸汽中长时间的使用,或在 300℃ 高压蒸汽中短期使用。

聚醚醚酮有很好的阻燃性,在通常的环境下很难燃烧,即使燃烧,发烟量及有害气体的释放量也很低。此外,它还具有优良的耐辐射性,它对 γ 射线的抵抗能力是目前高分子材料中最好的。

聚醚醚酮的熔点虽然高达 334℃,但在熔点以上仍然具有良好的熔融流动性和热稳定性,具有理想的加工性能。因此,可用注塑、挤出、吹塑、模压等成型方法,还可纺丝、制膜。

尽管聚醚醚酮的发展历史仅为短短的二十几年,但是由于它具有突出的耐热性、耐化学腐蚀性、耐辐射性以及高强度、易加工性,使得它目前已在核工业、化学工业、电子电器、机械仪表、汽车工业和宇航领域中得到了广泛的应用,尤其是作为耐热性能优异的热塑性树脂,它可用作高性能复合材料的基体材料。

6.3 树脂基复合材料的性能

6.3.1 树脂基复合材料的力学性能

树脂基复合材料的力学性能取决于增强材料和树脂基体的性质以及它们之间的“结合”情况。在外载荷的作用下,增强材料主要起到承受载荷的作用,而基体材料一般只起到传递纤维间剪切应力和防止纤维屈伸的作用。通常在工艺条件正确、外界因素相同的前提下,复合材料的力学性能与下列三个因素有关:①增强纤维的性能、含量及其排列方式;②基体树脂的性能与含量;③纤维与基体的结合、界面的组成情况。复合材料力学性能主要包括静态性能(拉、压、弯、剪、扭等)和动态性能(断裂韧性、蠕变、疲劳、冲击等)。

从力学角度分析,复合材料同常规材料(如金属材料)有着显著的区别,如各向异性、高比强度和模量、弹性模量和层间剪切强度低和性能分散性大等。

1. 拉伸性能

单向增强纤维树脂基复合材料的纵向拉伸强度及拉伸模量均随纤维体积分数的增大而增加。除此之外,影响单向纤维复合材料纵向强度和刚度的因素还有纤维取向度、纤维强度均匀性、纤维连续性、界面状况、残余应力等。单向纤维复合材料的横向拉伸性能主要与基体或界面的性能有关,所以,提高复合材料的横向拉伸强度可以通过提高其体强度来实现。此外,降低孔隙率、提高纤维与基体的界面强度,也有利于横向拉伸强度的提高。纤维体积分数的增加,会导致横向拉伸强度下降,综合考虑复合材料的纵向和横向

拉伸性能,纤维体积分数一般应控制在 0.60~0.65 之间^[5]。

2. 压缩性能

树脂基复合材料的压缩破坏主要取决于基体材料的破坏,因此,提高树脂基复合材料的压缩性能应着眼于选用压缩强度较高的树脂基体。纤维增强复合材料的压缩特性类似于拉伸特性,在应力很小时,压缩弹性模量与拉伸弹性模量相近。另外,增强材料的选择也会影响复合材料的压缩特性,玻璃布增强的玻璃钢的压缩弹性模量大体是单向增强的 50%~55%,纤维毡增强的玻璃钢的压缩弹性模量大体上是单向增强的 14%。

3. 剪切性能

复合材料的剪切性能也呈各向异性,与剪应力方向有关。按剪应力的作用方向,可将剪切性能分为边缘剪切、层间剪切和垂直剪切三种。对于复合材料来说,最薄弱的环节是边缘剪切和层间剪切。纤维增强树脂复合材料的剪切强度与纤维的拉伸强度的关系不大,而与纤维—树脂界面黏结强度和基体树脂强度有关。实验表明,层间剪切强度还与纤维含量有关。

4. 弯曲性能

复合材料弯曲时的应力状态比较复杂,既有拉应力、压应力,还有剪应力和局部应力。复合材料的弯曲性能取决于其破坏形式,如拉伸破坏、压缩破坏、剪切破坏等。这些破坏形式主要与纤维、基体与界面的性能、纤维及孔隙的相对含量有关。纤维增强树脂的弯曲破坏首先表现为增强纤维与基体之间界面的破坏,其次是基体的破坏,最后才是增强纤维的破坏。

5. 疲劳性能

材料在低于静态强度极限的交变载荷作用下,经过一定的载荷周期后也会被破坏,这一现象称为材料的疲劳,即材料的疲劳强度总是低于它的静态强度。通常材料的疲劳性能用疲劳寿命 N 或疲劳强度 S 来表示,疲劳试验结果以所施加应力幅值或最大应力与应力循环次数的关系曲线($S-N$ 曲线)给出(如图 6-1 所示)。目前,研究人员对复合材料的疲劳性能开展了大量的研究工作。大量的研究工作表明,复合材料的 $S-N$ 曲线受各种材料和试验参数的影响,如纤维类型及体积分数、基体材料类型、纤维的铺展形式、界面性质、载荷形式、平均应力、交变应力频率、环境条件等。

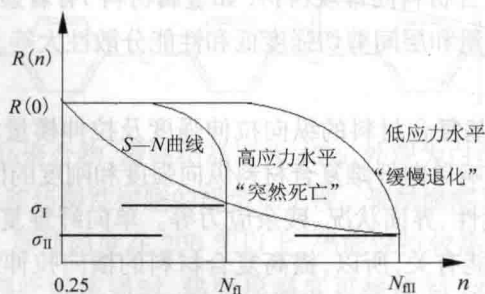


图 6-1 复合材料剩余强度退化趋势及 $S-N$ 图

单向纤维复合材料在纤维方向上有很好的抗疲劳性能,这是由于单向纤维复合材料中的载荷主要靠纤维传递,而纤维具有良好的抗疲劳性。一般单向纤维复合材料正轴拉伸疲劳损伤时,首先在基体内出现横向裂纹,当局部纤维断裂时形成裂纹扩展、界面脱胶、由纤维损伤引起基体裂纹增大和纤维桥接基体裂纹。

由疲劳引起的复合材料的内部损伤可导致复合材料模量及静强度下降。当内部损伤积累到一定程度时,复合材料就会发生灾难性破坏。表 6-3 为一些树脂基复合材料的疲劳强度值^[6]。

表 6-3 树脂基复合材料的疲劳强度

树脂	增强材料	成型方法	纤维含量 /%	试验机形式	疲劳强度 /MPa
聚酯树脂	M	压制	54.5	定振幅	70
	M	压制	21.5	定振幅	30
	SC	压制	52.5	定振幅	90
	SC+M+PC	真空袋	59.3	定振幅	55
	PC+M+R+M+PC	手糊	30.0	定振幅	35
	PC	手糊	30.0	定振幅	27
	无	压制	40.0	定振幅	70
	/	浇注	0	定载荷	15
环氧树脂	SC+R'	压制	58.5	定载荷	250
	SC	压制	—	定载荷	150
酚醛树脂	SC	压制	54.5	定载荷	120
	PC	压制	—	定振幅	70
	TC	压制	—	定振幅	25
	P	压制	—	—	25
	TC	压制	50	定载荷	29
	FC	压制	50	定载荷	27
	PC	压制	40	定载荷	57

注: M—玻璃毡; SC—斜布纹; PC—平布纹; R—无捻粗纱布; R'—无捻粗纱; TC—粗纱布; FC—细棉布; P—纸。测试值为经受 10⁷ 次平面弯曲的疲劳强度。

6. 冲击性能

复合材料在使用过程中会经常承受冲击载荷。有时候即使很小的冲击,虽然在表观上不会破坏复合材料,但往往造成复合材料的内部损伤,从而使其性能大大降低。复合材料的冲击性能与金属材料的冲击性能相比有如下特点:单向复合材料的应变速率敏感性因纤维种类不同而有所区别,如低模量玻璃纤维复合材料对应变速率变化敏感,高模量碳纤维复合材料对应变速率变化不敏感;低弹性模量复合材料的冲击韧性往往比高弹性模量复合材料的高。

树脂基复合材料破坏时的能量吸收机理有纤维断裂、基体变形和开裂、纤维脱黏、纤维拔出和分层裂纹等。复合材料冲击性能的影响因素主要有试验参数和材料性质两个方面。材料性质包括纤维种类、基体韧性、纤维体积分数以及界面黏结状况等。其中,界面黏结强度是影响冲击性能的重要参数,因为它强烈地影响复合材料的破坏模式。在上述能量吸收的机理中,复合材料在冲击断裂时对能量的吸收包括纤维断裂和树脂基体断裂时的弹性能、界面脱黏破坏时的吸收能、纤维从基体中拔出时的摩擦能,后两种是主要的吸能方式,因而过高或过低的界面黏结对复合材料的冲击性能是不利的。只有界面黏结合适,在复合材料冲击断裂时既能保证其界面发生脱黏,又能保证界面在脱黏过程中吸收较多的能量,这样才能使复合材料具有较高的冲击强度。

在实际的生产应用中,提高复合材料冲击韧性的常用方法包括基体增韧、设计合适的界面强度及采用混杂纤维复合材料等。

6.3.2 树脂基复合材料的理化性能

复合材料的力学性能主要考虑复合材料作为结构件使用时的应力—应变关系,强度与失效等;当复合材料作为功能材料使用时就需要关注复合材料的物理化学性能与复合材料的组分材料性能、复合工艺及由此产生的复合效应间的关系,这些都是复合材料的理化性能。复合材料的理化性能是表征复合材料在一定外界条件下的物理化学行为的参量,其包含的内容十分广泛,如热、电、磁、光学、声学、摩擦学、化学等方面。

复合材料的理化性能首先取决于构成它的组分的相应理化性能,如树脂基复合材料的耐腐蚀性就主要与其树脂基体的耐腐蚀性决定。复合材料的理化性能更多地来自于组分材料性能间的相互匹配和相互补充,如树脂基复合材料的耐水性不仅取决于树脂基体和纤维的耐水性,还取决于它们之间的界面结合情况。除此之外,复合材料的组分间存在复合效应,即当一定组分材料按一定的过程和状态复合后,复合材料会产生出原组分材料所不具备的性能。

1. 热物理性能

复合材料在使用过程中,环境温度的变化在一定程度上会影响材料的结构和性能,而作为结构材料使用的复合材料能否适应其环境温度的变化,主要取决于其耐热性能。复合材料的基本热性能包括热传导、热容量和热膨胀。复合材料的热传导和热容量决定了其与外界热能交换和自身温度的变化,而热膨胀性能则决定了其结构尺寸的稳定性,直接影响力分布状态和抗振性能。

复合材料的基本热性能与构成复合材料的原材料相应性能有很大关系,但并不是组分材料性能的简单组合,它还与组分材料的其他性能(如刚度、密度)及组分材料间的复合方式、界面相状况有关。另外,复合材料与传统材料相比,其热性能呈现各向异性现象。

1) 热传导

热传导是热能在物质内部由高温区向低温区流动的过程。复合材料热传导的研究是从工程热物理学的角度出发,寻找在不同边界条件下,热在各种物质中传导的规律,并

运用数学手段通过求解微分方程,把温度场、热流量、研究对象的热物理性质以及几何外形条件等联系起来,进而解决工程热系统中的热传导问题。此方法的基础是傅立叶热传导定律:

$$q=-\lambda gradT \tag{6-1}$$

式中 q ——热流量,表示单位时间内通过单位面积的热量;
 $gradT$ ——温度梯度;
 λ ——导热系数,即单位梯度下的热流量,直接表征了材料的导热能力。

导热系数一般是温度的函数,不同的材料导热系数有很大的差别,即使同种材料在不同的密度时也具有不同的导热系数。正是因为材料导热性能的这些特性,才使复合材料具备了热性能的可设计性。表 6-4、表 6-5 分别列出了典型树脂与不同牌号碳纤维的导热系数^[7]。

表 6-4 典型热固性树脂在 35℃下的导热系数

材料	密度 /(g/cm³)	导热系数 /(W/(m·K))
酚醛树脂	1.36	0.27
	1.25	0.29
环氧树脂	1.22	0.20
	1.18	0.29
聚酯	1.22	0.26
	1.21	0.18

表 6-5 某些商品牌号碳纤维的导热系数

纤维类型	纵向导热系数 /(W/(m·K))	横向导热系数 /(W/(m·K))
HMS	102	—
HTS	22	—
CY2-5	25	12.6
TL16	42	12.6
TL25	88	12.6
TL50	122	12.6

影响复合材料热传导的因素主要是组分材料的相应性能及组分材料间的复合状态,同时复合材料的使用条件也在某种程度上影响其性能。构成复合材料的组分材料本身的热传导性能是影响复合材料导热性能的主要因素。由以上的讨论可知,组分材料的导热性能因其种类、牌号的不同有很大差异。在设计复合材料时,应首先考虑合理地选用组分材料。由于组分材料间导热性能的差异很大,组分材料的含量必然直接影响复合材料

的导热性能。一般情况下,导热性能好的组分材料的含量增加总是 would 提高复合材料的导热性能。

复合材料组分间的复合状态是影响复合材料导热性能的又一重要因素。如果分散相是颗粒状的,复合材料的导热性能基本上是各向同性的,然后随着分散相连续性的增强,复合材料的各向异性也增加。同时分散相组分的取向也会影响复合材料的导热性能。研究表明,分散相组分取向程度越大,分散组分与基体材料间导热性能相差越大,复合材料的导热性能各向异性就越显著。而且,不论分散相组分的导热性能比基体材料的好还是差,复合材料的导热性能总是纵向比横向的好。

复合材料的导热系数也与温度有关,在使用时会受到环境温度的影响,而且这种影响的程度随纤维含量的改变而改变。由表 6-6 所列出的数据可知,这种影响比较大,当纤维体积分数为 0.375 时,100 ℃ 的温度变化使复合材料的导热系数几乎增加了一倍^[7]。

表 6-6 三种纤维含量的 E 玻璃增强环氧树脂复合材料导热系数(W/(m·K))与温度的关系

温度 /℃	导热系数 /(W/(m·K))		
	纤维体积分数 0.195	纤维体积分数 0.375	纤维体积分数 0.478
32~46	0.30	0.32	0.49
57~63	0.30	0.39	0.49
88	0.35	0.43	0.56
109~113	0.38	0.52	0.62
135~137	0.43	0.60	0.69

2)比热容

物质的比热容是指单位质量的物质升温一度所需的热量,简称为比热,代表其储存热量的能力。作为物质的基本热性能,比热是评价、计算和设计热系统的主要参数之一。复合材料的使用范围极其宽广,不同的使用场合,对其比热有不同的要求。如对短时间使用的高温耐热复合材料,希望其具有较高的比热,以期在使用过程中吸收更多的热量;而对于热敏功能复合材料却希望其具有较小的比热,以便具有更高的热敏感度。

物质的比热与加热的条件有关,可分为定压比热 C_p 和定容比热 C_v 。由于随着温度的升高复合材料的体积变化不明显,因此,这两个比热值相差不大,一般使用定压比热容 C_p 。当温度变化范围较大时,比热将产生明显的变化,并且在不同的温度区间呈现完全不同的特征。树脂基复合材料多用在常温至 300 ℃ 范围内,在此情况下,其比热与温度的关系为

$$C_p=aB^2\frac{e^B}{(e^B-1)^2} \tag{6-2}$$

式中, $B=b/T$, e 和 b 为决定于材料自身的常数。

复合材料的比热与组分材料比热间的关系比较简单,具有简单的加和性,符合混合定律,属典型的平均复合效应。由于复合材料可看成是各组分材料以及界面相材料的某种混和物,所以复合材料的比热容等于其各组分物质的比热容之和,数学表达式为:

$$mC_p = \sum M_i C_{pi} \tag{6-3}$$

式中 C_p ——复合材料的比热容;
 M_i, C_{pi} ——各组分材料的质量分数和比热容。

由于复合材料的比热属典型的平均复合效应,只与组分材料因素有关,而与其复合状态无关。温度对复合材料的影响也是通过对组分材料的相应参数影响而传递的。表 6-7 列出了一组树脂基复合材料在常温下的比热值^[7],从中可以看出聚合物基复合材料之间的比热相差无几。

表 6-7 几种复合材料常温下的比热

复合材料	比热容 / (kJ/(kg·K))
环氧 / 酚醛复合树脂	1.92
玻璃小球 / 硅橡胶	1.96
玻纤 / 硅橡胶酚醛	1.34
尼龙 / 酚醛	1.46
玻纤 / 酚醛	1.67
高硅氧玻纤 / 酚醛	-1.0
石墨纤维 / 环氧	1.50

3) 复合材料的热膨胀系数

在温度变化时,材料的尺寸和体积都会发生变化,这种材料受热时线度或体积变化程度可用热膨胀系数来表征。在工程技术中,对于那些处于温度变化条件下使用的结构材料,热膨胀系数不仅是材料的重要使用性能,而且是进行结构设计的关键参数。材料的热膨胀性能的重要性还在于它与材料抗热震的能力以及受热后的热应力分布和大小密切相关,特别是在复合材料的结构设计中常常使用各向异性的二次结构,材料的热膨胀系数及其方向性显得尤其重要。

影响复合材料热膨胀系数的因素主要有组分材料、复合状态和使用条件。组分材料的热膨胀系数是影响复合材料热膨胀系数的最重要因素,它的改变会在很大程度上导致复合材料热膨胀系数的改变。表 6-8 给出了常用高性能纤维的热膨胀系数^[1],从中可知,它们之间的热膨胀系数相差很大,不仅纤维间的参数相差较大,而且有时同种纤维的轴向与径向热膨胀系数相差也很大,甚至符号相反。正是这些特征,为我们设计指定热膨胀性能的复合材料提供了便利条件。此外,组分的含量与模量也共同影响着复合材料的热膨胀性能,理论与实践都表明,高的组分材料热膨胀系数对复合材料相应参数的影响占主导地位。

表 6-8 三种纤维的线膨胀系数

方向	纤维的线膨胀系数 / (10 ⁻⁶ /K)		
	碳纤维	芳纶纤维	玻璃纤维
轴向	-1	-2	2.9
径向	28	59	—

增强材料在基体中的分布是否连续以及其排布方式均对复合材料的热膨胀系数有重大影响。如果复合材料中的填料不连续,并且无规分布,则复合材料的热膨胀性能呈各向同性;如果填料连续,或者按一定方向排布,则复合材料的热膨胀性能一般是各向异性,并且有时还会因不对称的热膨胀而产生扭曲、翘起等变形。在连续纤维填充的单向复合材料中,一般垂直纤维方向的热膨胀系数大于平行纤维方向(纵向)上的相应参数。除此之外,纤维预应力也对复合材料的热膨胀系数有一定的影响。

4)复合材料的耐热性能

复合材料的耐热性能是复合材料抵抗因温度升高而力学性能下降的能力。树脂基复合材料的力学性能也随温度的升高而下降,由于聚合物基体的耐热性往往不如增强材料或填料,所以树脂基复合材料的耐热性主要决定于其聚合物基体的耐热性。一般来说,加入填料的种类、含量和分布方式都会对复合材料的耐热性产生较大的影响。

填料的加入一般都能提高复合材料的耐热性,但是由于各种填料本身的耐热性以及它们与聚合物基体材料间的相互作用可能有较大差别,填料的种类对复合材料有较大影响。目前已有研究表明,纤维增强复合材料的玻璃化转变温度的变化主要是因纤维—聚合物的界面作用所致。填料的含量也是影响复合材料耐热性的重要因素。图 6-2 是石棉 / 聚苯乙烯复合材料维卡软化点—石棉含量的曲线^[7],可见填料的含量能明显地影响复合材料的耐热性能。除填料的种类和含量外,填料(纤维)在聚合物基体中的排布方式也影响复合材料的耐热性。填料排布越均匀,聚合物基体被分割得越细,填料分散越好,则其与聚合物的界面越多。上述情况都有利于提高复合材料耐热性能,甚至混杂纤维增强复合材料的纤维混杂方式都能影响复合材料的耐热性。

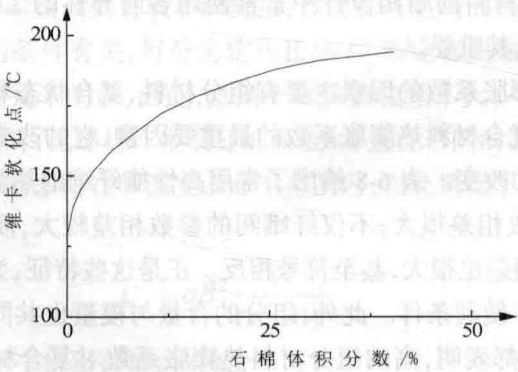


图 6-2 石棉 / 聚苯乙烯复合材料维卡软化点—石棉含量曲线

2. 耐腐蚀性能

大多数复合材料处在大气环境中,浸在水或海水中或埋在地下使用,有的作为各种溶剂的贮槽,在空气、水及化学介质、光线、射线及微生物的作用下,其化学组成和结构及各种性能会发生变化。腐蚀就是指材料受环境变化作用产生的劣化变质,而在不同的环境条件下,材料的腐蚀性有不同的名称和表征方法。当材料处于地球气候的自然环境,它的耐腐蚀性能称为耐候性,主要用材料在大气环境中经过一定时间的性能保留率表征。当材料处于高湿度环境(如淡水或海水浸泡),其耐腐蚀性称为耐水性或耐海水性。主要用浸泡一定时间后的性能保留率表征;当材料处于化学介质(酸、碱、盐、有机化学溶剂等)环境,其耐腐蚀性称为耐化学介质性,有时也简称为耐(介质)腐蚀性,它主要采用单位时间内材料单位面积上被腐蚀的质量或单位时间内被腐蚀的厚度来表征;当材料处于高温有氧环境,其耐腐蚀性称为抗氧化性,它主要用气氛性质(氧浓度、流动状态、温度及压力)和单位时间内材料消耗的厚度或单位面积上消耗的质量来表征。

树脂基复合材料的腐蚀特性受基体、增强体以及它们之间界面的影响,但一般而言,起决定性作用的是基体的性质,而由于聚合物基复合材料基体的多样性,使复合材料的耐腐蚀性能差别很大。

1) 耐水性

水是一种无处不在的化学介质,水环境主要有雨水、淡水和海水。一般,水通过向树脂基复合材料内部的渗透和扩散,使复合材料产生溶胀、水解等物理和化学的变化,从而引起其性能的改变。这些影响的程度和快慢主要取决于水向复合材料内部渗透扩散的速率和数量以及水与复合材料各组分之间的相互作用。

树脂基复合材料的耐水性由复合材料组分的材质、结合状态和成型工艺共同决定,但主要取决于基体材料。一般来说,环氧树脂的耐水性优于聚酯,因为环氧树脂不易水解,同时它的黏结强度高。纤维的耐水性也是一个不可忽略的因素,水对纤维的进攻从纤维的表面开始,对纤维表面进行处理,可以有效改善复合材料的耐水性。

复合材料吸水的影响主要表现在以下几个方面:①密度增大;②体积膨胀,改变内应力分布;③力学性能变化(如杨氏模量、强度降低,韧性增加);④电阻降低,导热率增大,透明度下降,介电性能下降;⑤发生化学降解。

为了改善树脂基复合材料的耐水性,一般可通过以下途径实现:①选用吸水性小,水对其性能影响小的纤维作为增强体;通过改性使基体树脂具有憎水性(如在树脂大分子主链上引入疏水基团等);②选用适当的偶联剂对纤维进行表面化学处理,以改善纤维的表面状态和增加其与基体的界面结合;③改进工艺方法(如通过高温固化使基体固化完全,加压固化以减少复合材料中的微裂纹与孔隙等缺陷等);④避免纤维端头裸露于复合材料制件表面(如增大树脂含量、在复合材料制件表面涂覆防水涂层等)。

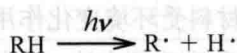
2) 耐候性能

复合材料的耐候性,主要是指复合材料处在户外自然环境下,随时间延长而保持其原有性能的性质。造成复合材料老化的自然因素有阳光、高能辐射、工业废气、盐雾、微生

物等,它们与复合材料发生物理、化学、生物和机械作用,造成复合材料性能改变。

太阳光中的紫外光虽然只占 1%,但它的波长短,能量高,对聚合物的破坏性最大。

光对于聚合物作用的化学反应式为:



式中 RH——聚合物;

$\text{R}\cdot, \text{H}\cdot$ ——游离基。

紫外线还可以通过引发和促进氧对树脂的作用而使复合材料老化,这一效应称为光氧老化。紫外光的老化作用主要集中于复合材料的表层,并随时间推移而逐渐向内部发展,但由于紫外光本身的量很少,被吸收的速度快,而且聚合物吸收光子后,将大部分能量转变为热能和波长较长的光,因而光氧老化的作用占主导。阳光中的可见光和红外线容易被复合材料中的聚合物吸收,并在吸收部位转变为热能而使该处温度升高,它能促进氧化作用,使复合材料发生热氧老化。

热和氧对复合材料往往是联合作用,即热氧老化。复合材料的聚合物基体对氧敏感,而热能促进氧的作用。这种氧化作用是一个自动催化过程。最初的氧化产物为氢过氧化物,氢过氧化物分解,引起游离基的链式反应,最后导致聚合物老化变质。

雨水可以冲洗掉材料表面的灰尘,使其接受阳光照射更为充分,从而有利于光老化和光氧老化的进行。潮湿为微生物(霉菌、细菌)、昆虫和水生物的附着与繁殖提供了条件,从而形成生物性老化。

由上面的介绍可知,通常可采取以下措施来改善复合材料的耐候性:①表面涂覆能吸收紫外线的涂层;②增加表面树脂含量,以减少氧气和潮湿侵入的通道;③通过对基体改性来改善基体的耐候性。如选用能改善耐候性的助剂,在基体中添加紫外线吸收剂等。

3)耐化学腐蚀性

复合材料的耐化学腐蚀性是指其受酸、碱、盐以及有机溶剂等化学介质的作用而抵抗性能下降的能力。化学介质对复合材料的腐蚀除了引起性能降低,还能引起其外观和状态的变化,如失去光泽、变色、起泡、裂纹、纤维裸露、浑浊等。

在树脂基复合材料的各组分中,基体对于其耐化学腐蚀性起着决定性作用。化学介质与聚合物基体的作用既有物理作用又有化学作用,即渗透与扩散、溶解与溶胀、化学反应三个过程。化学介质向聚合物基体渗透和扩散可使介质与新接触的聚合物发生作用,造成溶胀、溶解、裂解等。如聚合物发生溶胀,会产生增塑作用,导致其强度和弹性模量的下降。在化学介质使聚合物溶胀、溶解的同时,还会与聚合物发生化学反应,这些反应又生成盐类、水解、皂化、氧化、硝化和磺化,引起聚合物的主价键破坏、分解等。这些化学反应造成了聚合物的性能下降。同时聚合物中的某些成分(添加剂、低分子量组分)也会随时间的延长而向外扩散迁移并分解而使聚合物的性能进一步劣化。

虽然聚合物基体对复合材料的耐化学腐蚀性起着决定性作用,但是化学介质对复合材料中纤维的腐蚀也产生影响。在纤维增强复合材料中,纤维会被基体包围和保护,但是

由于化学介质对基体的渗透和复合材料中的微裂纹、孔隙等毛细作用,以及由于各种原因造成的纤维裸露,介质将到达纤维与基体的界面,对界面及纤维形成腐蚀。

3. 电磁性能

树脂基复合材料除了具有力学强度高、化学稳定性好等优良特性外,还有优良的电气绝缘性能,被广泛应用于电气绝缘材料,如高压绝缘子、高压熔断器零件、印制电路板及电子计算机零件等。树脂基复合材料除在低频电场中具有优良的绝缘性能外,在高频电场中也具有优良的介电性能。如玻璃钢在高频弱电场作用下具有电磁波穿透性能好、对电磁场能量反射及损耗小等特性,因而大量用作雷达罩、无线电通信及其他高频电磁场技术中的介电材料。

随着复合材料的发展,其应用范围进一步拓展。在特定场合下,如用作电磁波屏蔽材料、防静电材料时,需要其有较好的导电能力,以此为基础发展起来的一类复合材料称导电复合材料。

1) 导电性能

树脂基复合材料由于其基体大多数为绝缘材料,而填料的电阻率变化范围可以很大。除此之外,复合材料在不同的复合状态下有完全不同的导电机制,以至于复合材料的电导率变化范围相当大,导电性能最差时可与一般的绝缘材料相提并论,而导电性能最好时可与一些金属材料相媲美。复合材料的导电性能一般受组分材料、复合状态、使用条件等因素影响。

基体材料的性质影响复合材料的电导率。一般而言,化学结构中具有极性基团时,电导率较大;增强材料的化学结构不同时,复合材料导电性能也不一样。比较玻璃纤维和碳纤维增强树脂复合材料,前者一般是绝缘体,而后者几乎是导体。一般情况下,基体材料与填料的电导率不同。因此改变其相对含量也会在一定程度上影响复合材料的电导率。另外,对于绝缘复合材料,增强材料的增多使得复合材料中的界面增多,其受潮和积存杂质的可能性也随之增大。因此,填料的增加可能导致复合材料电导率的增大。对于导电复合材料,导电填料的增多都将起到大幅度提高电导率的作用。对于绝缘复合材料,复合材料中杂质含量增加时,一般而言,其电导率也会增加,这是因为其电导率主要是杂质迁移产生的漏电而带来的。

复合材料的电导率受到填料的分散方式和状况的影响。至于纤维增强绝缘材料,因纤维在复合材料中的排列方式影响着电场的分布形态,进而决定其绝缘性能的方向性。例如,层压玻纤增强塑料在布层平行方向和布层垂直方向测得的电阻率不同。基体的固化程度也能影响树脂基复合材料的电导率,因为基体在固化过程中释放出小分子并吸藏于复合材料中。一般地,固化程度越高,其电导率越高。

2) 介电性能

复合材料属于非均匀介质,和一般介质材料一样,在电场中可以产生极化和极化损耗现象。电介质的极化是指外电场作用下电介质中带电微粒的移动或极性分子的取向。在交变电场中,介质极化所产生的偶极矩将随电场方向的变化而改变方向,构成偶极矩

的带电微粒或极性分子则须随之移动位置或转动方向。这种移动和转动都须克服与周围物质间的摩擦力而做功,这种因做功而损耗的电能为介电损耗。

复合材料的介电性能不仅受到复合材料本身材料组成、复合状态等内部因素的影响,同时还受到电场频率、环境湿度等外部因素的影响。就常用作介电材料的玻璃钢而言,其中的增强材料玻璃纤维在电场中主要是产生离子式松弛极化,损耗较小,且在较大频率范围内变化不大。而聚合物则不同,由于其所含基团极性强弱、含量及活动性不同,因而在电场中的损耗差别很大。对于一些非极性聚合物,如聚乙烯和聚四氟乙烯,它们的单体偶极矩为零,这类材料只产生电子式极化,介电常数和损耗都很小,前者的范围为2.0~2.4,而后者在0.003以下,所以,它们在高频电场条件下是优良的介电材料。而极性聚合物除了产生电子式极化外,还存在偶极式极化,介电常数和损耗都较大。极性聚合物的极化程度取决于聚合物分子中极性基团的极性强弱和运动能力的大小。极性基团极性越大、分子链柔性越好,则其介电常数和损耗越大。

就玻璃钢而言,温度的升高一般使其介电常数和损耗增加。一方面,温度升高使玻璃纤维小的自由离子数量增加,松弛极化增强,提高介电常数和损耗;另一方面,温度升高使树脂中极性基团运动加剧,偶极极化增强,提高树脂的介电常数和损耗。有些玻璃钢随着温度上升出现介电损耗下降的现象。初步分析认为这一现象是由玻璃钢树脂的继续固化,以及树脂中低分子物的排出造成的。

提高环境湿度或延长树脂基复合材料在高湿环境中的存放时间,都会使其介电损耗增加。其原因一方面是由于树脂一般都有不同程度的极性,对水的吸附作用比较强,而水含有极性强的羟基,这样会使材料表面的极化程度大大增加;另一方面是由于水分易渗入复合材料内部不致密的部分,引起不均匀的层间极化。

3) 耐压性能

树脂基复合材料大多是优良的绝缘材料,在电阻率很高的同时,能够承受较高的电压而不损坏,但它们所能承受的电压终究是有限的,如果不断增高施加于复合材料上的电压,那么最终会导致击穿。所谓击穿是指材料中的电流不再与电压成正比而猛烈上升,绝缘电阻显著下降,失去绝缘能力。

影响树脂基复合材料耐压性能的主要因素有:增强材料的排列方式,环境温度、湿度及材料的厚度等。对于层合复合材料而言,其增强材料的排列方式对击穿强度有较大影响,在平行于增强材料和垂直于增强材料的方向上电场分布不一样,反映出两个方向上的击穿强度有较大差异。

当环境温度较低时,散热较好,其击穿电压也较高,当材料本身温度较高时,其击穿强度会随之降低。水分对复合材料耐压性能的影响主要表现在如下几个方面:水分增加了介质的损耗和表面电导;水分增加了放电时的化学作用;水分填满孔隙后不吸湿或吸湿少的各层就承受所施加的大部分电压,击穿强度将仅由这些层的厚度来决定,即材料的有效厚度或面积减小,击穿电压大大降低。

复合材料的厚度在很大的程度上也影响其击穿强度。这主要表现在两个方面:一是

材料越厚导热越差,材料的内部容易提前产生热击穿;二是材料越厚,出现一个以上孔隙或缺陷的可能性增加,材料发生电化学击穿的可能性增大。

4) 导磁性能

电场和电介质之间的相互作用,由于彼此影响,其结果是电介质在电场的作用下发生了极化,并产生了附加电场,从而使电介质中的电场强度小于在真空中时的电场强度。与此相似,处于磁场中的磁介质也会和磁场发生相互作用,并因此处于一种特殊的磁化状态中。这个过程称为介质的磁化。处于磁化状态的磁介质也产生附加的磁场,使磁介质中的磁场不同于真空中的磁场。由于材料内部结构的不同,产生的附加磁场方向和大小不一样,一般有顺磁质、抗磁质和铁磁质之分,并以磁导率和损耗来描述其在磁场中的行为。

树脂基磁性复合材料具有密度小、富有韧性的优点,一般采用磁性组分材料与聚合物混合而成。所用的聚合物可以是橡胶,也可以是塑料,由于环氧树脂具有良好的黏结性能、耐腐蚀性能、尺寸稳定性以及高强度等特点,所以,常采用环氧树脂体系作磁性复合材料的基体材料。目前所用的磁性组分一般采用铁氧体和稀土类两种。

6.4 聚合物基复合材料的制备工艺

6.4.1 预浸料及预混料制备工艺^[3]

预浸料和预混料是复合材料生产过程中由增强纤维与树脂系统、填料混合或浸渍而成的半成品形式,可由它们直接通过各种成型工艺制成最终构件或产品。

预浸料通常是指定向排列的连续纤维(单向、织物)等浸渍树脂后所形成的厚度均匀的薄片状半成品。

预混料是指由不连续纤维浸渍树脂或与树脂混合后所形成的较厚的片状、团状或粒状半成品,包括片状模塑料(SMC, GMT)、团状模塑料(BMC)和注射模塑料(IMC)。

1. 预浸料制造

1) 热固性预浸料制造

预浸料组成简单,通常仅由连续纤维或织物及树脂(包括固化剂)组成,除特殊用途外,一般不加其他填料。根据浸渍设备或制造方式不同,热固性FRP预浸料的制造分为轮鼓缠绕法和阵列排铺法;按浸渍树脂状态分为湿法(溶液预浸法)和干法(热熔预浸法)。

轮鼓缠绕法是一种间歇式的预浸料制造工艺,其浸渍用树脂系统通常要加稀释剂以保证黏度足够低,因而它是一种湿法工艺。从纱团引出的连续纤维束,经导向轮进入胶槽浸渍树脂,经挤胶器除去多余树脂后由喂纱嘴(或轮)将纤维依次整齐排列在衬以隔离膜(脱模纸)的轮鼓上,待大部分溶剂挥发后,沿轮鼓母线将纤维切断,则得到一定长度和宽度的单向预混料,该法特别适用于实验室的研究性工作或小批量生产。

阵列排铺法是一种连续生产单向或织物预浸料的制造工艺,有湿法和干法两种,具有生产效率高、质量稳定性好、适于大规模生产等特点。

湿法原理是许多平行排列的纤维束(或织物)同时进入胶槽,浸渍树脂后由挤胶器除去多余胶液,经烘干炉除去溶剂后,加隔离纸并经辊压整平,最后收卷。

干法浸渍工艺也称热熔预浸法(hot melt impregnating),是在热熔预浸机上进行的,其工艺原理是熔融态树脂从漏槽流到隔离纸上,通过刮刀后在隔离纸上形成一层厚度均匀的胶膜,经导向辊与经过整平后平行排列的纤维或织物叠合,通过热鼓时,树脂熔融并浸渍纤维,再经辊压使树脂充分浸渍纤维,冷却后收卷。

2) 热塑性预浸料制造

按照树脂状态不同,热塑性复合材料(FRTP)预浸料制造分为预浸渍技术和后浸渍技术两大类。预浸渍技术包括溶液预浸和熔融预浸两种,其特点是:预浸料中树脂完全浸渍纤维。后预浸技术包括膜层叠、粉末浸渍、纤维混杂、纤维混编等,其特点是:预混料中树脂是以粉末、纤维或包层等形式存在,对纤维区完全浸渍要在复合材料成型过程中完成。

溶液预浸是将热塑性高分子溶于适当的溶剂中,使其可以采用类似于热固性树脂的湿法浸渍技术进行浸渍,将溶剂除去后即得到浸渍良好的预浸料。这种工艺优点是可使纤维完全被树脂浸渍并获得良好的纤维分布,可采用传统的热固性树脂的设备和类似的浸渍工艺。缺点是成本较高并造成环境污染,残留溶剂很难完全除去,影响制品性能,只适于可溶聚合物,而这类聚合物(如聚砜类、PEI)由于耐溶剂性差而使应用受到限制。

将熔融态树脂由挤出机挤到特殊的模具中浸渍连续通过的纤维束或织物,即为熔融预浸。原理上,这是一种最简单和效率最高的方法,适合所有的热塑性基体。但是,要想使高黏度的熔态树脂(熔体黏度高达 10^3 Pas 以上)在较短的时间内完全浸润纤维是困难的。要获得理想的浸渍效果,就要求树脂的熔体黏度要足够低,且在高温下足够长的时间内稳定性要好。因而 PPS(高温易氧化交联)、PES(熔体黏度高)等树脂实际上难以采用这种方法预浸。

膜层叠是一种实用的 ACTP 制造技术。其工艺原理是:增强剂与树脂薄膜交替铺层,在高温、高压下使树脂熔融并浸渍纤维,制成平板或其他一些形状简单的制品(如雷达罩)。增强剂一般采用织物,这样在高温、高压浸渍过程中不易变形。这一工艺具有使用性强、工艺及设备简单等优点;也存在纤维浸渍状态和分布不良、制品性能不高,需要高温、高压长时间的成型,以及不能制造复杂形状和大型制品的缺点。

粉末浸渍是将热塑性树脂制成粒度与纤维直径相当的微细粉末,通过流态化床技术使树脂粉末直接分散到纤维束中,经压熔融即可制成充分浸渍的预混料。目前,一般将热熔浸渍阶段保留在复合材料成型阶段,这样使预混料保持一定柔软性以利铺层。

粉末浸渍的预混料有一定柔软性,铺层工艺性好,比膜层叠技术浸渍质量高,成型工艺性好,是一种被广泛采用的 FRTP 制造技术。

纤维混编或混纺技术是将基体先纺成纤维,再使其与增强纤维共同纺成混杂纱线或编织成适当形式的织物,在物品成型过程中,树脂纤维受热熔化并浸渍增强纤维。

该技术工艺简单,预浸料具有柔性,易于铺层操作;但与膜层叠技术一样,在制品成型阶段,需要足够高的温度、压力及足够长的时间,且浸渍难以完全。同时,树脂基体能制

成纤维或能劈分的薄膜是实现这种工艺技术的先决条件。

3) 性能评价

评价和选择预浸料要考虑如下参数:纤维与基体类型、预浸料规格(厚度、宽度、单位面积质量等)、性能指标(如树脂含量、黏性、凝胶时间等)。

纤维与基体类型是复合材料性能的决定因素,要根据制件的使用要求(如强度、刚度、耐热性、耐腐蚀性等)选择不同类型预浸料。

同一类型预浸料,通常有不同规格以满足用户需要。预浸料厚度一般为 0.08~0.25 mm,标准厚度为 0.13 mm,宽度为 25~1 500 mm。

性能指标是确定复合材料生产工艺、控制产品质量的重要参数。它包括:树脂含量、黏性、凝胶时间、贮存期、挥发分含量等。

2. 预混料制造

1) SMC 及 BMC 制造

SMC 及 BMC 是一类可直接进行模压成型而不需要事先进行固化、干燥等其他工序的一类纤维增强热固性(通常为不饱和聚酯树脂)模塑料。

其组成包括短切玻璃纤维(3.2~32 mm)、树脂(常用聚酯树脂)、引发剂、固化剂或催化剂、填料(常用碳酸钙)、内脱模剂(常用硬脂酸锌)、颜料、增稠剂(CaO 或 MgO)、热塑性低收缩率添加剂等。

SMC 的生产一般是在专用 SMC 机组上进行。生产上,一般先把除增强纤维以外的其他组分配成树脂糊,再在 SMC 机组上与增强纤维复合成 SMC。

BMC 的生产方法很多,最常用是捏合法,即在捏合机(桨叶式混合器)中,将短切纤维、填料与液态树脂(如 UP)或树脂溶液(如 PF 溶于乙醇)充分搅拌混匀,移出后(晾干溶剂),即得产品。

用连续粗纱或织物浸渍树脂后切断的方法可生产纤维更长、强度更高的 BMC。

2) GMT(glass mat reinforced thermoplastics)及 IMC 制造

GMT 是一种类似于热固性 SMC 的复合材料半成品,它除了具有与热固性 SMC 相似甚至更好的力学性能外,还具有生产过程无污染、成型周期短,废品及制品可回收利用等优点。目前,世界上多家公司有商品化的 GMT 出售,具有广泛的应用,其中绝大部分用于汽车材料。

GMT 所采用的增强剂是无碱玻璃纤维无纺毡或连续纤维,其玻纤质量分数一般为 20%~45%。最常用的热塑性树脂是聚丙烯,其次为热塑性聚酯 PB、PET 及聚碳酸酯 PC,其他(如聚氯乙烯等)也有使用。

制造 GMT 的工艺有两类,即熔融浸渍法和悬浮浸渍法。熔融浸渍法是普通的 GMT 制造工艺,两层玻璃毡与三层树脂膜叠合在一起,在高温(树脂熔点以上)高压下使树脂熔化并浸渍纤维,冷却后,即得 GMT。熔融浸渍法可采用不连续的层压方法,也可采用连续的双带碾压机碾压的方法。

悬浮浸渍法也称造纸法,它是利用造纸机,采用类似于造纸的工艺将玻纤切成长 6~25

mm 的短切纤维,分散在含树脂粉、乳胶的水中,添加絮凝剂时,各原材料呈悬浮状态,在筛网上凝聚,与水分分离、烘干后,于高温、高压下使树脂熔融并浸渍纤维,冷却后,即为 GMT。

IMC 一般是使用双螺杆挤出机制造。连续纤维纱束喂进机内与熔融态树脂混合后挤出,由切割机切断,长度一般为 3~6 mm,纤维太长则使后来的注射成型困难。

6.4.2 手糊成型

手糊(hand lay-up)是用于制造热固性树脂复合材料的一种最原始、最简单的成型工艺。用手工将增强材料的纱或毡铺放在模具中或模具上,然后通过浇、刷或喷的方法加上树脂,纱或毡也可在铺放前用树脂浸渍;用橡皮辊或涂刷的方法赶出包埋的空气;如此反复添加增强剂和树脂,直到达到所需厚度。固化通常在常压和常温下进行,也可适当加热,或者常温时,加入催化剂或促进剂以加快固化。图 6-3 所示为手糊成型复合材料结构。

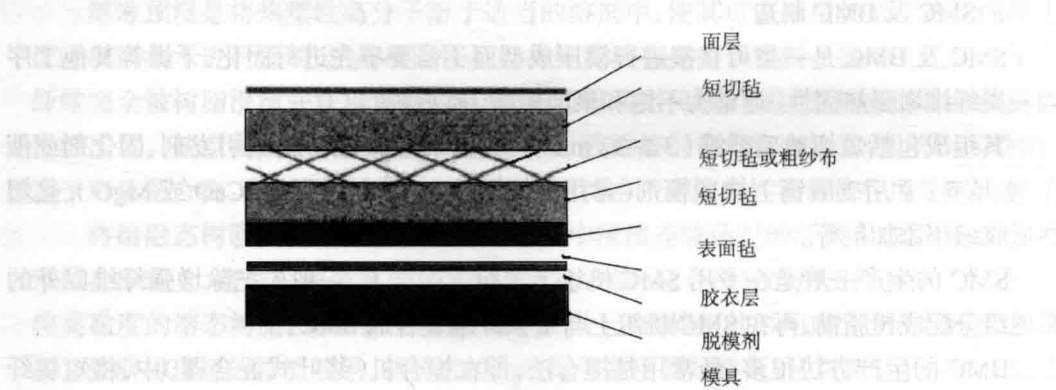


图 6-3 典型的手糊成型复合材料

手糊成型是一种劳动密集型工艺,通常用于性能和质量要求一般的玻璃钢制品,具有操作简便、设备投资少、能生产大型及复杂形状制品、制品可设计性好等优点;同时,也存在生产效率低,产品质量难以控制,生产周期长和制品性能较低等缺点。

手糊成型一般使用无碱玻璃纤维,包括无捻粗纱布、短切毡、布带及短纤维等形式。纤维含量一般较低,短切毡 25%~35%,粗纱布 45%~55%,混合 35%~45%。树脂主要为不饱和和聚酯树脂,少量用环氧树脂。一般树脂黏度控制在 0.2~0.8 Pas 之间。黏度过高会造成涂胶困难,不利增强剂的浸渍;黏度过小会产生流胶现象,导致制品缺胶,降低制品质量。

6.4.3 袋压成型

袋压成型工艺是在手糊成型的制品上,装上橡胶袋或聚乙烯、聚乙烯醇袋,将气体压力施加到未固化的玻璃钢制品表面而使制品成型的工艺方法。袋压成型工艺也适合于用预浸料制造复合材料。袋压法的优点是:制品两面较平滑,能适应聚酯、环氧及酚醛树脂,制品质量高,成型周期短。缺点是成本较高,不适用于大尺寸制品。

袋压成型可分成真空袋成型和压力袋成型两种。

加压袋法是在经手糊或喷射成型后未固化的玻璃钢表面放上一个橡胶袋,固定好上盖板(如图6-4所示^[10]),然后通入压缩空气或蒸汽,使玻璃钢表面承受一定压力,同时受热固化而得制品。

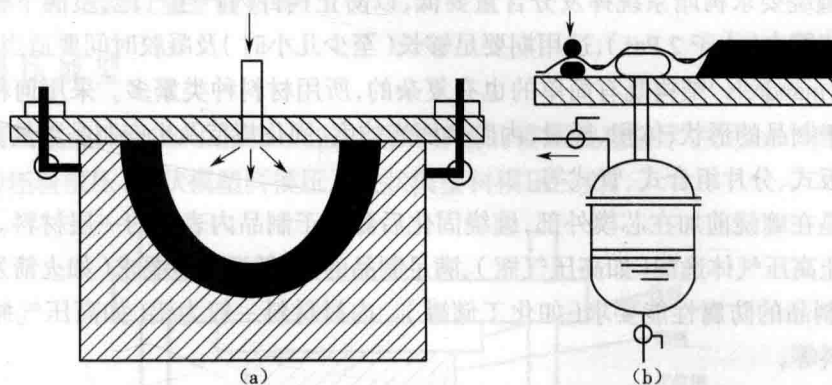


图6-4 袋压成型工艺示意图

(a)加压袋法 (b)真空袋法

真空袋法是将经手糊或喷射成型后未固化的玻璃钢,连同模具用一个大的橡胶袋或聚乙烯醇薄膜包上,抽真空,使玻璃钢表面受大气压力,固化后即得制品。

6.4.4 缠绕成型

缠绕成型(filament winding)是一种将浸渍了树脂的纱或丝束缠绕在回转芯模上,常压下在室温或较高温度下固化成型的一种复合材料制造工艺,是一种生产各种尺寸(直径6 mm~6 m)回转体的简单有效的方法。

湿法缠绕是最普通的缠绕方法,其工艺原理如图6-5所示^[9]。

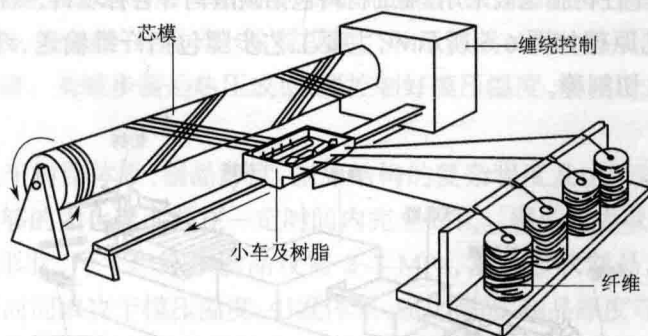


图6-5 湿法缠绕的工艺原理图

从纱架上引出的纱线经集束后进入胶槽浸渍树脂后,经刮胶器挤出多余的树脂,再由小车上的绕丝头铺放在旋转的芯模上。在缠绕成型过程中,纱线必须遵循一定的路径,满足一定的缠绕线型。基本缠绕线型包括环向缠绕、纵向平面缠绕和螺旋缠绕(也称测地线缠绕)三种。

缠绕成型的基本材料是纤维、树脂、芯模和内衬。

常用的纤维包括连续的玻璃纤维、碳纤维和 Kevlar 纤维,常用的树脂为环氧树脂和聚酯树脂。

湿法缠绕要求树脂系统挥发分含量要低,以防止构件内产生气泡,室温下的黏度要在一定的范围内(小于 2 Pas),适用期要足够长(至少几小时)及凝胶时间要适当。

芯模(mandrels)结构既有简单的也有复杂的,所用材料种类繁多。采用何种材料及结构取决于制品的形状、体积、质量、内腔表面光洁度、固化规范及生产制品数量。常见种类有隔离板式、分片组合式、管式等。

内衬是在缠绕前加在芯模外部,缠绕固化后黏附于制品内表面的一层材料。其主要作用是防止高压气体逸漏(如高压气瓶)、满足制品的高、低温性能要求(如火箭发动机壳体)、满足制品的防腐性能要求(如化工储罐)。内衬材料一般为铝(如高压气瓶内衬)、橡胶或塑料等。

缠绕成型应用很广,在宇航及军事领域用于制造火箭发动机壳体、级间连接件、雷达罩、气瓶、各种兵器(如小型导弹、鱼雷、水雷等)、直升机部件(如螺旋桨、起落架、尾部构件、稳定器)。商业领域用于各种储罐(如石油或天然气储罐)、防腐管道、压力容器、烟囱管或衬里、车载升降台悬臂、避雷针、化学储存或加工容器、汽车板簧及驱动轴、汽轮机叶片等。

6.4.5 拉挤成型

拉挤成型(pultrusion)是高效率生产连续、恒定截面复合型材的一种自动化工艺技术。其工艺特点是:连续纤维浸渍树脂后,通过具有一定截面形状的模具成型并固化。

拉挤成型用纤维主要为玻璃纤维粗纱,树脂主要为不饱和聚酯树脂,90%以上的拉挤成型制品为玻璃纤维增强不饱和聚酯,少量用环氧树脂、丙烯酸酯树脂、乙烯基酯树脂等。20 世纪 80 年代后,热塑性树脂也被采用,辅助材料包括碳酸钙等各种填料、颜料及各种助剂。

拉挤成型工艺原理如图 6-6 所示^[1],主要工艺步骤包括纤维输送、纤维浸渍、成型与固化、夹持与拉拔、切割等。

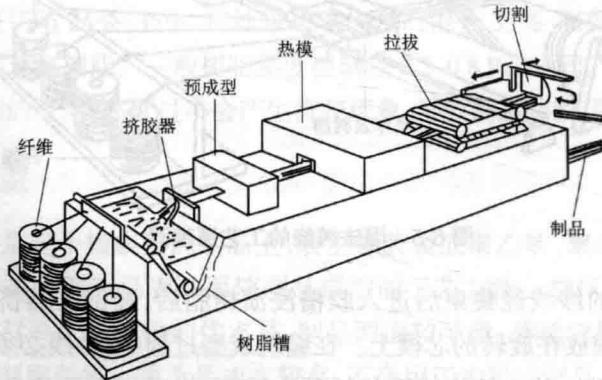


图 6-6 拉挤成型工艺示意图

拉挤成型制品包括各种杆棒、平板、空心管或型材,其应用非常广泛,如绝缘梯子架、电绝缘杆、电缆架、电缆管等电器材料,抽油杆、栏杆、管道、高速公路路标杆、支架、桁架梁等耐腐蚀结构,钓鱼竿、弓箭、撑竿跳竿、高尔夫球杆、滑雪板、帐篷杆等运动器材及汽车行李架、扶手栏杆、建材、温室棚架等。

6.4.6 模压成型

对模模压成型(matched-die molding)是最普通的模压成型技术(如图6-7所示)^[10]。它一般分为坯料模压、片状模塑料模压及块状模塑料模压三类。

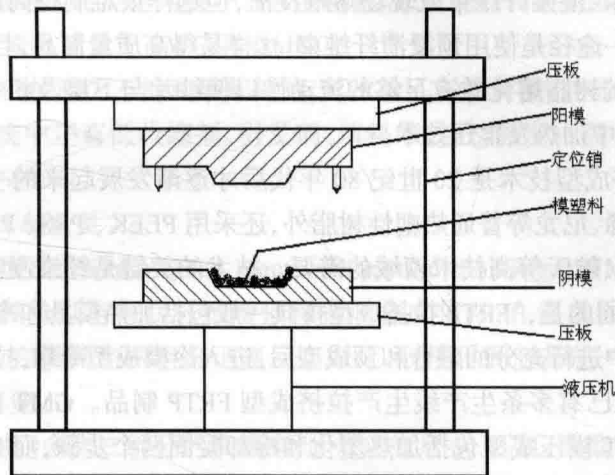


图 6-7 模压成型示意图

坯料模压工艺是将预浸料或预混料先做成制品的形状,然后放入模具中压制(通常为热压)成制品。这一工艺适合尺寸精度要求高、需要量大的制品生产。

SMC 模压工艺一般包括:在模具上涂脱模剂、SMC 剪裁、装料、热压固化成型、脱模、修整等几个主要步骤。关键步骤是热压成型,要控制好模压温度、模压压力和模压时间三个工艺参数。

模压温度取决于树脂体系、制品厚度、制品结构的复杂程度及生产效率。模压温度必须保证树脂有足够的固化速度并在一定时间内完全固化。模压压力取决于 SMC 增稠强度及制品结构、形状、尺寸。简单制品仅需 2~3 MPa,复杂形状制品,模压压力高达 14~200 MPa。模压时间取决于模压温度、引发体系、固化特征、制品厚度等。

SMC 及 BMC 模压制品性能受纤维类型、含量、分布、长度及树脂类型等因素影响,一般使用碳纤维或环氧树脂的制品性能好,长纤维比短纤维的制品性能好。

6.4.7 纤维增强热塑性塑料(FRTP)成型技术

热塑性树脂的熔融需要在其熔点(结晶性树脂)或其黏流温度(非晶性树脂)以上,且熔体黏度大,流动性差,因而 FRTP 制品成型的最大特点是需要高温、高压。所需成型时间

随半成品形式及采用的工艺不同有长有短,但总体来说,比热固性 FRP 的成型周期短。

原理上,用于热固性 FRP 的制品成型技术大多数也适于 FRTP,但所需辅助材料和工艺过程则有较大区别,而有些热固性 FRP 制品成型技术则一般不能用于 FRTP,如手糊成型、喷射成型等。

热压罐成型也适合 FRTP 制造,主要困难是需要能在 400 °C 高温下及几个 MPa 压力下使用的袋材料和热压罐。

FRTP 的缠绕成型相对于热固性树脂复合材料来说要困难得多。要解决的问题主要有两个方面:一是纤维的浸渍;二是纱片间的黏合。纤维的浸渍可以在缠绕时进行,如使用粉末浸渍纤维束、混杂纤维束或现场熔融浸渍,但这样很难制得高质量制品,且缠绕速度受到限制。另一途径是使用预浸渍纤维束,这样易得高质量制品,且缠绕速度较快。缠绕时要使纱片中的树脂熔化并有足够的流动性以使纱片与下层及相邻纱片很好地黏合,为此,一般采用集中加热及辊压技术。

FRTP 的拉挤成型技术是 20 世纪 80 年代后才逐渐发展起来的一项新技术,所用基体树脂除了聚丙烯、尼龙等普通热塑性树脂外,还采用 PEEK、PPS、PSF 等高性能热塑性树脂,以满足航空、航天等高技术领域的需要。技术的关键是纤维浸渍工艺和模具设计。与热固性 FRP 不同的是,FRTP 拉挤成型模具一般包括加热模具和冷却模具两部分。纤维和树脂在热模中进行充分的融合和预成型后,进入冷模成型冷却,拉出得到制品。

目前,世界上已有多条生产线生产拉挤成型 FRTP 制品。GMT 的模压成型与 SMC 类似,但由于 GMT 模压成型包括加热塑化和冷却凝固两个步骤,而 SMC 模压成型仅包括加热固化一个步骤,故 GMT 的模压成型周期一般较 SMC 长,且能量消耗大。GMT 也可采用类似于金属的冲压成型。所不同的是,GMT 冲压成型前,首先要加热到基体树脂的熔点或塑化温度以上,然后迅速移到常温下(有时还需冷却)的冲压模具中,并进行冲压,材料在模具中冷却成型后脱模即得所需制品。冲压成型的最大特点是成型周期极短、生产效率高(优于 SMC)。

此外,由于 GMT 片材刚硬、无黏性、基体流动性差,故成型前的剪裁、铺叠较困难,且不易制造复杂形状制品。

6.4.8 其他成型方法

1. 注射成型

注射成型(injection molding)是热塑性塑料制品的常用成型方法,也多用于短纤维增强塑料(主要为热塑性,少量为热固性)制品生产,增强纤维主要为短切玻璃纤维,其次为短切碳纤维(几毫米长)。

注射成型的主要控制参数是料筒温度、塑化时间、注射压力、模具温度、锁模力和保压冷却时间。料筒温度由树脂种类决定,纤维增强级比纯树脂稍高,注射压力一般在 80~200 MPa。

2. 喷射成型

喷射成型(spray-up)是为提高手糊成型效率、减轻劳动强度而在 20 世纪 60 年代发

展起来的一种半机械化成型工艺。它是将混有引发剂的树脂和混有促进剂的树脂分别从喷枪两侧喷出或混合后喷出,同时将玻璃纤维粗纱用切断器切断并从喷枪中心喷出,与树脂一起均匀地沉积在模具上,待材料在模具上沉积一定厚度后,用手辊压实、除去气泡并使纤维浸透树脂,最后固化成制品。

尽管提高了机械化程度,但喷射成型仍保留着手糊成型的特点。

3. 树脂传递成型

树脂传递成型(resin transfer molding, RTM)是先将增强剂置于模具中形成一定的形状,再将树脂注射进入模具,浸渍纤维并共固化的一种复合材料生产工艺,是FRP的主要成型工艺之一。其最大特点是污染小,为闭模操作系统,另外,在制品可设计性、可方向性增强、制品综合性能方面优于SWC和BMC。

RTM最常用的树脂为不饱和聚酯树脂,其次为乙烯酯树脂,制品性能要求高时,用环氧树脂。树脂系统中还有低收缩剂、引发剂、填料等成分,黏度一般小于0.5 Pas,固化时间一般为1 min左右。

4. 增强反应注射成型

增强反应注射成型(reinforced reaction injection molding, RRIM)是将两种能起快速固化反应的原料分别与短切纤维增强材料混合成浆料,在流动性很好的液态情况下混合并注入模具,在模具中两组分迅速反应固化,脱模得到制品的一种复合材料成型工艺,多用于汽车工业。

RRIM所用树脂多为二组分的聚氨酯,此外还有尼龙、环氧、聚酯等。工艺特点为^[14]:产品自由度大,可以生产大尺寸部件;成型压力低,产品在模内发热量少;制品收缩率低,尺寸稳定性好;制品镶嵌件工艺简便;制品表面质量好;生产设备简单、模具费用低,成型周期短、制品生产成本低。

6.5 树脂基复合材料在高速动车组的应用研究

随着世界高速列车谱系的不断完善,用户对个性化定制的需求逐步成熟,并呈现多样性发展趋势。用户在追求列车速度的同时,开始更多地关注如何提高列车节能性、环保性、舒适性、便利性。目前金属材料制造的传统结构列车在不断提高速度的同时,加大了对振动、冲击、阻力、噪声问题的解决难度,并且在应对诸如高原、沙漠、高温、高寒及高海拔等复杂多变的服役环境时,显得越来越力不从心。例如,铝合金车体存在应力腐蚀、外表处理困难、焊接要求高、疲劳强度低的问题;不锈钢车体存在封闭性、局部屈曲、焊接变形等问题;碳钢车体存在易腐蚀、密度大、焊接变形大等问题。可见,传统的材料无法满足用户对列车综合性能的要求。如何实现列车的进一步轻量化、降低轴重、平抑速度的不利因素,解决轻量化与各种性能(强度、振动、噪声、隔热、辐射)的矛盾,寻找列车技术性能平衡才能更好地顺应发展趋势,也是占领未来国际市场的关键。

轻量化是减少列车运行能耗的一项关键技术。金属制造的轨道列车,虽车体强度高,

但质量大、能耗高。以 C20FICAS 不锈钢地铁列车为例,其每千米能耗约为 $3.6 \times 10^7 \text{ J}$ (即 $10 \text{ kW} \cdot \text{h}$),运行 15 万 km 约消耗 540 000 GJ 能量;如质量能减少 30%,则可节能 $27\,000 \times 30\% = 8\,100 \text{ GJ}$ 。

在传统的单组分结构材料难以满足性能需求的情况下,结构与材料的多元化势在必行。具有轻量化、高强度、高耐候等优异性能的芳纶纤维复合材料 (AFRP)、玻璃纤维复合材料 (GFRP)、碳纤维复合材料 (CFRP) 等复合结构在飞机、船舶等交通装备领域的成熟工程化应用,为解决高速列车轻量化问题提供了借鉴。纤维复合材料在高速列车领域的成熟应用将提高轨道车辆的综合性能指标,并有望系统解决金属材料应用领域常见的轻量化、环境适应性等问题。世界各国围绕如何快速推进纤维复合材料在轨道交通领域的成熟应用开展了大量的研究。

国外纤维复合材料已在航空、船舶、汽车、体育用品等领域实现成熟运用,技术基础雄厚,在材料设计结构、制造工艺、服役性能及维护等多方面积累的丰富经验,为 CFRP 在高速列车领域的应用提供了借鉴。国外轨道交通类企业和研究机构针对列车用的碳纤维复合材料开展了系统研究,目前已实现众多技术突破,积累了丰富的工程化应用经验,应用范围从内饰、车内设备、司机室外罩等非承载部件和次承载部件,扩大到车体、转向架等主要承载结构。

日本在 CFRP 车体研制方面进行了循序渐进的探索,取得了显著的成绩。图 6-8 为日本典型复合材料车体实例。1999 年研制的 E4 司机室采用 CFRP 复合材料,可减重 30%,并有效改善了变形问题,降低了噪声和震动;2005 年在 N700 系列车上采用 CFRP 制造了车顶,减重 500 kg,降低重心,提高了气密强度。日本在复合材料转向架的研发方面优势明显。1989 年日本铁路试制成功 CFRP 转向架构架,该构架侧梁为 CFRP 层压材料叠层结构,板厚 16.4 mm,横梁采用缠绕成型,构架自重 0.3 t,比普通钢制构架减轻 70%,设计最高时速 160 km。2014 年,川崎重工最新研发的 efWING 转向架将刚性焊接构架改为碳纤维侧梁的柔性构架(图 6-9)。主承载部件侧梁形似弓形弹簧,取消了传统二系弹簧,比传统金属侧梁减重约 40%。

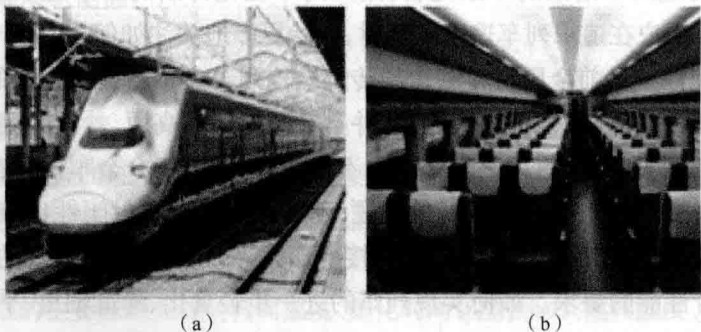


图 6-8 日本典型复合材料车体实例

(a) E4 司机室 (b) N700 CFRP 车顶

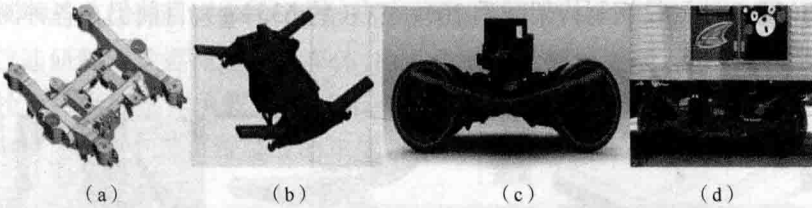


图 6-9 日本 efWING 转向架

(a)传统构架 (b)efWING CFRP 构架 (c)efWING 转向架 (d)efWING 转向架运用

韩国铁路行业在纤维复合材料的应用方面也取得显著成绩。2010 年投入商业化运营的 TTX (title train express) 摆式列车是碳纤维复合材料车体最成功的案例,它采用 4 动 2 拖 6 节编组,设计速度 200 km/h,运营速度 180 km/h。TTX 列车是在法国阿尔斯通公司向韩国转让第二代 TGV-A 高速列车成套技术后,由韩国铁道研究院(KRRI)于 2001 年开始研制的。研究初期采用的方案为车顶、侧墙及端墙采用复合材料层合板制备,底架采用中空挤压铝合金型材制备,并且两部分通过弹性胶黏剂和螺接的方式连接起来构成整体车体结构(如图 6-10 所示)。2011 年,韩国铁道科学研究院(KRRI)研制出 CFRP 地铁转向架构架,质量为 635 kg,比钢质构架的质量减少约 30%。日本铁道综合技术研究所(JRTI)与东日本客运铁道公司(East Japan Railway Company)联合研制的 CFRP 高速列车车顶,使每节车厢减轻 300~500 kg。

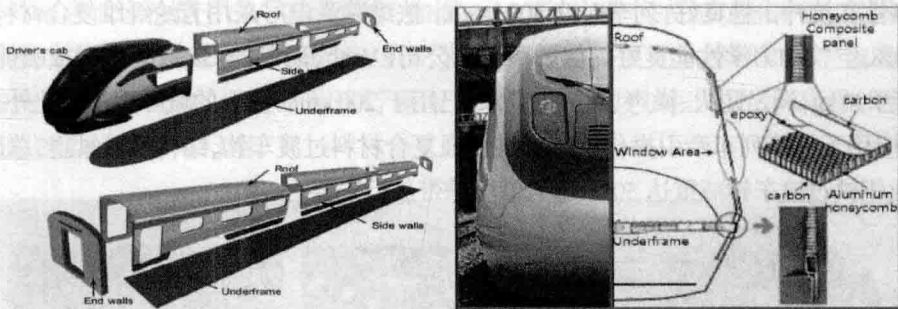


图 6-10 韩国 CFRP 车体研究方案

复合材料层合板是 T300/AD6005graphite/ 环氧树脂,底架选用 6006A-T6 中空挤压铝合金型材,其屈服极限为 207 MPa。研制初期车体性能可以达到标准要求,但随时间推移,车体服役稳定性差,底架变形逐渐增大;老化加速、弯曲刚度超标;层合板表面纤维网格移位。后期改进方案中车体制造采用复合设计理念,车体外壳采用碳纤维三明治复合材料构建铝蜂窝夹芯结构来实现轻量化,3.5 mm 外板+40 mm 铝合金蜂窝+1.5 mm 内板夹芯结构,面板为 CF1263 碳纤维/环氧树脂复合材料,并在复合层中嵌入不锈钢骨架来改善车体的结构刚度(见图 6-10),经大型热压罐整体成型得到复合车体。与传统铝合金车体相比,复合材料车体外壳总质量降低 40%。车体的静强度、疲劳强度、防火安全性等各项性能指标完全满足设计要求。碳纤维复合材料车体与不锈钢底架则采用了铆接、胶接及焊接相混合的连接形式。转向架研制方面,韩国铁路研究院在 2011 年研制了 CFRP

地铁转向架(图 6-11),较钢制构架减重 30% 左右(约 635 kg),目前仍在各种测试试验阶段,尚无实现商业运用。

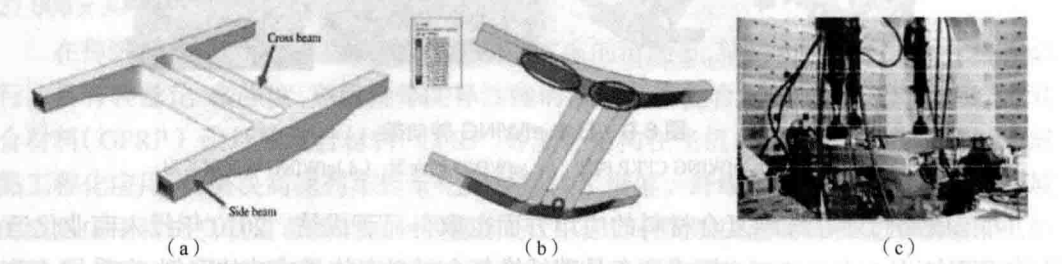


图 6-11 韩国铁研 CFRP 地铁转向架

(a)KRRI,2011 (b)构架强度分析 (c)构架强度试验

欧洲复合材料技术基础雄厚,在轨道车辆上应用广泛,积累了丰富的经验,从非承载的内饰件到头罩吸能元件、过渡车钩、受电弓等零部件到司机室、车体、转向架等大型部件均有不同程度的尝试。图 6-12 所示为欧洲的典型产品。英国 Intercity125 是最早采用 FRP 整体成型的驾驶室端盖机车之一,芯材为聚氨酯泡沫,外蒙皮整体成型,内蒙皮三件拼合,整个司机室较传统钢结构减重 30%~35%,同时抗冲击能力优良,耐 0.9 kg 钢块 300 km/h 的冲击。意大利 ETR500 型高速列车上,内部结构边墙、天花板和行李舱采用高比刚度复合材料夹层板(两层 Tedlar 聚氟乙烯塑料薄层中夹有 Nomex 蜂窝芯材),头部采用 Kevlar 纤维和环氧树脂模压成型,刚性和抗冲击性良好,列车时速 300 km/h。法维莱受电弓采用芳纶纤维复合材料,减重 30%~40%,空气动力学性能良好。德国福伊特公司(Voith)研制的 Galea 车前碰撞吸能元件,总质量约 90 kg,满足防火、噪声、隔热等要求,已用于 200 km/h 以上的城际列车。此外,Voith 研制的应用于故障列车牵引操作的碳纤维增强复合材料过渡车钩,结构极其紧凑,总质量仅 23 kg,比钢铁过渡车钩减重达 50%,单人就可携带进行安装。

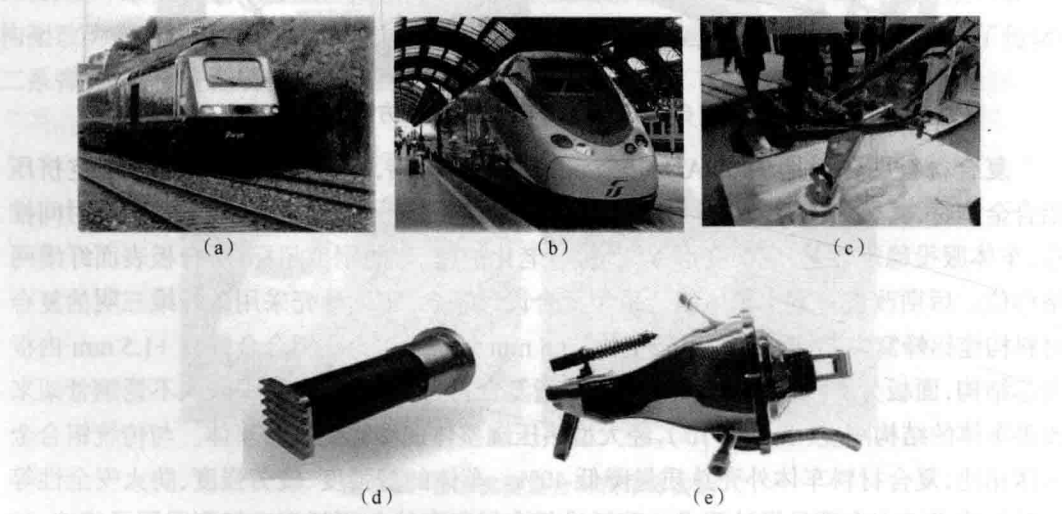


图 6-12 非承载件车型

(a)英国 Intercity 125 司机室 (b)意大利 ETR500 (c)法维莱受电弓 (d)Voith 吸能元件 (e)Voith 过渡车钩

欧洲的车体复合材料结构多样,制造工艺异彩纷呈。图 6-13 为欧洲各类复合材料车体照片。庞巴迪研制的旅客捷运系统车体,由 6 个玻璃钢模块组成,底架采用不锈钢,通过胶黏和螺栓连接形成整体承载结构,总长 12 m,运行速度 80 km/h,载客量 100 人。瑞士辛德勒公司应用玻纤和碳纤维绕成的车体,车辆减重 10%,运行时速 140 km/h。

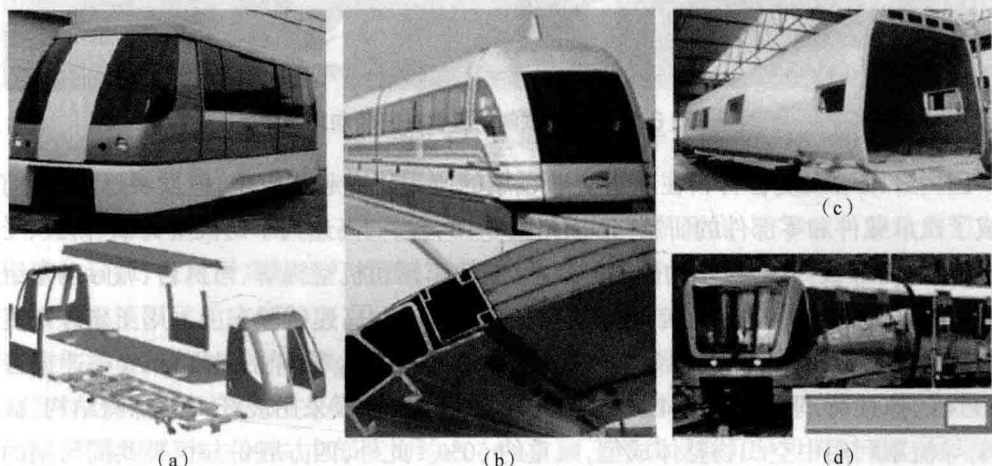


图 6-13 欧洲各类复合材料车体

(a)BST 捷运客车 (b)磁悬浮列车 (c)瑞辛德勒车体 (d)瑞典斯德哥尔摩地铁

高速列车领域以法国 TGV 双层车体(如图 6-14 所示)为代表,实现 CFRP 车体结构的重大突破。CFRP 双层车体标准模块,5 m/节,采用蜂窝夹层复合材料和真空袋压固化成形,较铝制车减重 >25%,通过线路运行验证了 CFRP 在强度、冲击、防火、降噪、隔热等性能方面的优点和工业可行性。

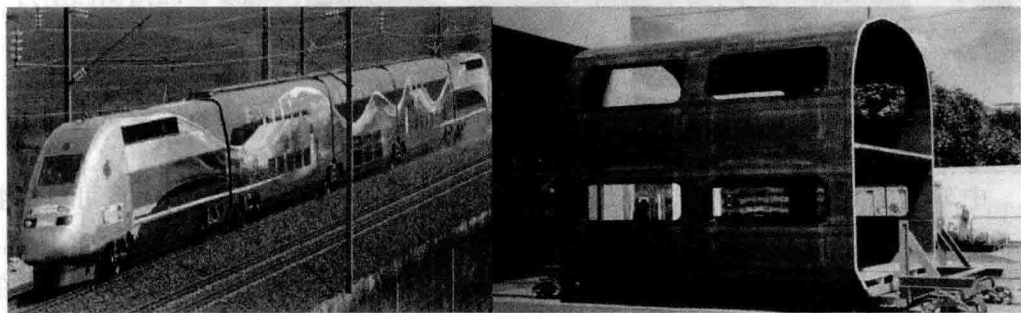
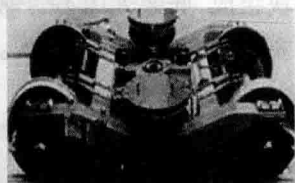


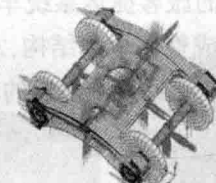
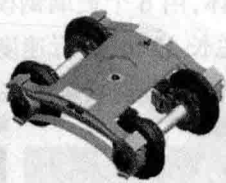
图 6-14 法国 TGV 双层客车

欧洲对转向架的压制同样采用材料—结构一体化设计,但仅限于研究测试阶段,尚未投入大规模商业化应用。图 6-15 为欧洲试验的转向架产品照片。德国 20 世纪 80 年代中期开发的 HLD-E 型转向架是世界上第一台复合材料构架(FVW 构架)的转向架,时速 200 km,并通过了静态模拟试验和耐久性试验。随后又相继开发了 HLD-L 型和 HLD-300 型转向架。2012 年,雷丁大学成功研制了 GFRP 转向架,其构架结构为上、下两构架

型式,各包括两根侧梁和一根横梁,各构架分别采用整体成型。



德国HLD-E转向架



英国雷丁大学CFRP转向架



图 6-15 欧洲试制的复合材料转向架

国内纤维增强复合材料在轨道交通领域的应用研究起步较晚,但发展迅速,目前已完成了次承载件和零部件的研制与应用(图 6-16),诸如高速列车司机室头罩、裙板、受电弓导流罩、内饰板,低地板车的侧墙和顶板,城轨车辆司机室头罩、司机台、城际动车组裙板等。2011 年底在中车青岛四方股份落成的 500 km/h 高速试验车上采用了碳纤维复合材料车头罩,其抗冲击性能和力学性能优良,能耐住 1 kg 铝弹的 660 km/h 高速撞击和 350 kN 的静载荷,阻燃性能 S4 级(DIN5510-2),其内饰板采用玻纤+纸蜂窝结构,减重 30%,导流罩利用中空织物整体成型,减重约 50%。此外,四方股份与恒神共同研制的城际动车组用碳纤维设备舱裙板已于 2013 年底装车试运行中,比铝合金减重 $\geq 30\%$,抗冲击性能优异(UIC-651,未击穿),阻燃性能达到 S3、SR2、ST2 级(DIN5510-2),车体油漆划格达到 1 级水平。

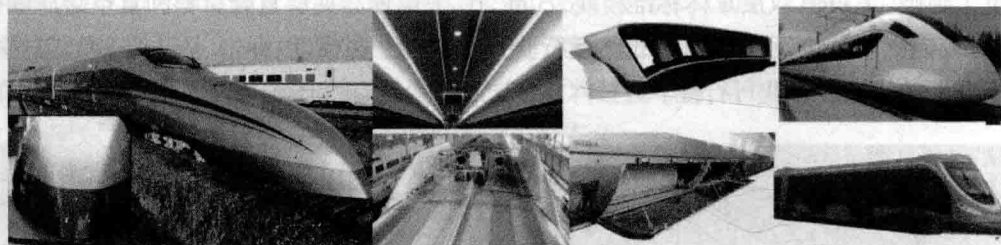


图 6-16 国内纤维复合材料应用实例

中车四方股份研制的标准动车组 CFRP 设备舱,采用模块化设计结构,既可单件组装拆卸,也可模块整体装卸。CFRP 在设备舱中的应用,最重要的是其结构的整体化。结构整体化既是一种设计思路,也是一种制造思路,为了在工程上实现整体结构,应在产品研发过程中强化材料—设计—制造一体化的思想,分阶段引入积木式设计流程,形成高速列车复合材料结构设计方法。在复合材料运用的积木式设计流程中,充分考虑高速列车强度要求高,疲劳强度大,耐碰撞,耐冲击,耐风沙磨损,耐大温差、大湿度变化,减振隔音效果高,隔热性好,电磁辐射性能优良,振动模态匹配复杂,寿命长等各种因素。将顶层指标分解到相应零部件,纳入积木式各阶段,建立高铁产品特有的控制要素和目标域值,分流解决。设备舱中主要采用 CFRP 的结构件为弯梁、横梁、裙板、底板和端板(图 6-17)。

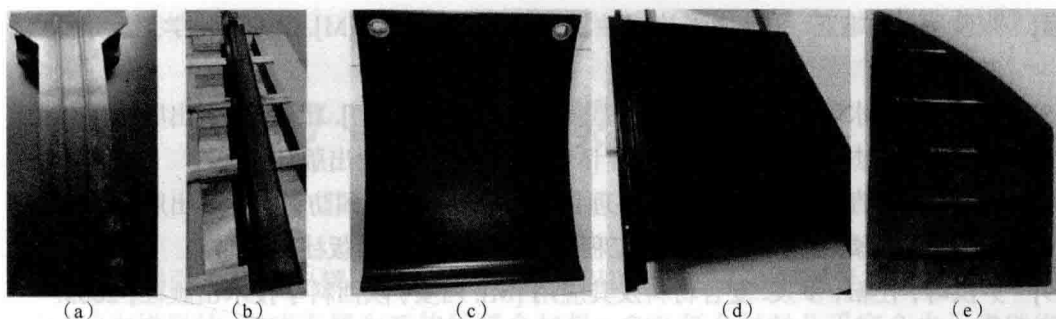


图 6-17 各种 CFRP 构件

(a)弯梁 (b)横梁 (c)裙板 (d)底板 (e)端板

总体而言,CFRP 是新一代高速轨道列车车体选材的重点,它不仅可使轨道列车车体轻量化,还可以改进高速运行性能、降低能耗、减轻环境污染、增强安全性。当前,CFRP 在轨道车辆领域的应用趋势:从车厢内饰、车内设备等非承载结构零件向车体、构架等承载构件扩展;从裙板、导流罩等零部件向顶盖、司机室、整车车体等大型结构发展;以金属与复合材料混杂结构为主,CFRP 用量大幅提高。在地铁列车中间车辆中,车身质量约占 36%,车载设备约占 29%,内部装饰约占 16%。由于车载设备几乎没有减重空间,因此,车身和内部装饰就成为了轻量化的重点。

除了机车之外,高铁材料市场还包括抗腐蚀涂料市场、铁路轨枕复合材料市场、抗振材料市场。由于玻纤复合材料具有耐磨、耐腐蚀、轻质高强等优点,其在 FFU 合成枕木以及用玻璃钢制造的车门、座椅等都有所应用。根据国家发展高速铁路长远计划,为了适应高速列车提速要求,开发 FFU 枕木以取代或部分取代混凝土枕木必将是未来发展趋势。每公里高速铁路大约需用 1 800 根枕木,按照每根枕木里面添加 5% 的玻纤材料测算,每公里的高铁 FFU 枕木的玻纤材料 25.2 t (假设每根枕木重 280 kg)。如果我国现有 2.5 万 km 枕木全部采用玻璃纤维基枕木的话,玻纤材料的需求为 63 万 t,市场规模将达到 378 亿元。

在各类纤维复合材料中,碳纤维复合材料被认为是最有发展前景的纤维复合材料。国际上各大高铁技术公司都在紧锣密鼓地开发高铁用碳纤维复合材料。日本采用碳纤维与芳纶的混杂材料做车体下部的裙边,韩国借鉴整体机身的缠绕工艺,开发出碳纤维复合材料整体车身、转向架、车头、地板等部件。钢铁侠马斯克旗下的 Hyperloop Transportation Technologies (HTT) 宣布了与 Carbuers Europe SA 合作开发全尺寸的、纯碳纤维复材的胶囊机车。

参考文献

- [1] 黄丽,陈晓红,宋怀河. 聚合物复合材料 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] 胡保全,牛晋川. 先进复合材料 [M]. 北京:国防工业出版社,2006.
- [3] 陈华辉,邓海金,李明,等. 现代复合材料 [M]. 北京:中国物资出版社,1998.

- [4] 张晓明, 刘雄亚. 纤维增强热塑性复合材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍. 聚合物基复合材料及工艺 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] 顾书英, 任杰. 聚合物基复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] 曾竟成, 罗青, 唐羽章. 复合材料理化性能 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998.
- [8] 倪礼忠, 陈麟. 复合材料科学与工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [9] 尹洪峰, 任耘, 罗发. 复合材料及其应用 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [10] 车剑飞, 黄洁雯, 杨娟. 复合材料及其工程应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [11] 沃丁柱. 复合材料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

第7章 碳/碳复合材料

碳纤维增强碳基(碳/碳、C/C)复合材料是以碳纤维或石墨纤维及其制品(如碳毡、碳布等)为增强体、碳或石墨为基体的复合材料。C/C 复合材料几乎完全由元素碳组成,因而具有许多碳和石墨材料的优点,如密度低(约 1.7 g/cm^3)、热性能优异等特性,能承受极高的温度和极大的加热速率。作为新型结构材料,C/C 复合材料还具有优异的力学性能,如高温下的高强度和模量,尤其是随温度的升高,其强度不降低反而升高的特性以及高断裂韧性、低蠕变等性能。温度超过 1000°C 时,C/C 复合材料就比强度、比刚度而言几乎没有其他对手^[1]。自 20 世纪 50 年代末问世以来,C/C 复合材料在航空航天、核能、军事以及许多民用工业领域受到极大关注,并得到迅速发展和广泛应用。

7.1 碳/碳复合材料概述

7.1.1 碳/碳复合材料的特性

C/C 复合材料由碳纤维或各种碳织物增强碳,或石墨化的树脂碳(或沥青)以及化学气相沉积(CVD)碳等所形成,是具有特殊性能的新型工程材料。以 XRD 多重分离软件分别对不同热处理温度下 C/C 复合材料进行衍射分峰处理,得出该材料由三种不同组分构成,即树脂碳、碳纤维和热解碳^[2]。通过连续的或非连续的碳纤维适当地取向增强,可得到力学性能优良且满足不同使用要求的材料。

C/C 复合材料抗热冲击和抗热诱导能力极强,高温形状稳定,升华温度高,烧蚀凹陷低,抗裂纹传播,抗辐射,具有一定的化学惰性,且原材料为非战略材料。与此同时,C/C 复合材料也存在一些问题值得重视和研究,如孔隙含量高,孔分布不均匀,纤维与基体结合弱(某些场合对力学性能有利^[1]),导热系数高,缺乏破坏准则,环境特性曲线复杂,抗氧化和抗颗粒侵蚀性有待进一步加强,另外,其设计方法复杂,制造加工周期较长,成本较高。

7.1.2 碳/碳复合材料的发展

C/C 复合材料发现至今已有半个多世纪。1958 年美国 Chance Vought 航空公司实验室测定碳纤维增强酚醛树脂基复合材料中的碳纤维含量时,由于操作失误,聚合物基体没有被氧化,反而被热解,意外得到了碳基体。该公司通过对碳化后的材料进行分析,并

与美国联合碳化物公司共同经过了多次实验后发现所得到的碳纤维增强碳基体复合材料具有一系列优异的物理和高温性能,是一种新型的结构复合材料。

C/C 复合材料一经发现,立即引起了材料科学与工程研究人员的普遍重视。尽管 C/C 复合材料具有许多别的材料不具备的优异性能,但作为工程材料,在最初的十年间,它的发展较为缓慢,这主要是由于 C/C 复合材料的性能在很大程度上取决于碳纤维的性能和碳基体的致密化程度,而在当时,各种类型的高性能碳纤维正处于研究与开发阶段, C/C 复合材料制备工艺也处于实验研究阶段,同时其高温氧化防护技术也未得到很好的解决。

20 世纪 60 年代中期到 70 年代末期,现代空间技术的开发对 C/C 复合材料的发展起到了有力的推动作用。高强度、高模量碳纤维已开始应用于 C/C 复合材料,克服 C/C 复合材料各向异性的编织技术也得到了发展,更为重要的是 C/C 复合材料的制备工艺由浸渍树脂、沥青碳化工艺发展到多种 CVD 沉积碳基体工艺技术。C/C 复合材料进入了研究开发迅速发展的新阶段,并且开始了工程应用。除在军事和宇航领域,1974 年英国 Dunlop 公司首次研制出 C/C 复合材料飞机刹车盘,并在协和号超音速飞机上试飞成功,刹车盘的使用寿命因此提高了 5~6 倍。C/C 复合材料的应用也从宇航和军事领域迅速扩大到民用。我国于 20 世纪 70 年代初开始进行 C/C 复合材料的研究开发工作,主要研制火箭喷管和飞机刹车盘等^[3]。

20 世纪 80 年代以来,对 C/C 复合材料的制备工艺、结构设计及性能提高等方面的基础理论及方法的研究极为活跃,新工艺与新技术不断涌现,尤其是预成型体的结构设计和多向编织加工技术日趋发展,复合材料的高温抗氧化性能进一步提高,复合材料的致密化工艺逐渐完善并在快速致密化工艺方面取得了显著进展,为进一步提高 C/C 复合材料性能、降低成本和扩大应用领域奠定了基础。C/C 复合材料已成为 21 世纪关键新材料之一。

今后随着需求的进一步扩大、生产理论与技术的革新及廉价沥青基碳纤维的开发,C/C 复合材料将会有更大的发展。

7.2 碳纤维与基体的选择

7.2.1 碳纤维

在制造 C/C 复合材料时,对碳纤维的基本要求是碱金属等杂质含量尽量低,具有高强度、高模量和较大的断裂伸长,至于是否进行表面处理则需根据实际情况而定。

由于碱金属是碳的氧化催化剂,因此,用于耐烧蚀材料使用的 C/C 复合材料要求钠等碱金属含量越低越好。此外,当 C/C 复合材料用来制造宇航飞行器的耐烧蚀部件时,飞机在飞行过程中由于热烧蚀而在尾部形成含钠离子流,容易被敌方探测跟踪,故而希

望碳纤维中的钠含量尽量低。在 20 世纪 70 年代,制造 C/C 复合材料大多数采用黏胶基碳纤维,到 20 世纪 80 年代中后期,碱金属含量较低的 PAN 基碳纤维被广泛用来制造 C/C 复合材料^[4]。为提高自身抗氧化性能,碱金属质量分数应控制在 50 mg/kg 以下^[5]。

采用高模中强或高强中模碳纤维制造的 C/C 复合材料不仅强度和模量的利用率高,而且具有优异的热性能。例如选用中间相碳纤维时,由于发达的石墨层平面和良好的择优取向,抗氧化性能不仅优于通用的乱层石墨结构碳纤维,而且热膨胀系数小,可减小浸渍与碳化过程中产生的收缩以及减少因收缩而产生的裂纹,使整体的综合性能得到提高。

碳纤维表面处理对 C/C 复合材料的性能有着显著的影响(图 7-1)。图中 A、B、C 是经过表面处理的石墨纤维 M40 与基体呋喃树脂的界面黏结强度,在碳化过程中由于两相断裂应变不同而在收缩过程中纤维受到剪切应力或被剪切断裂,同时基体收缩产生的裂纹在通过黏结界面时,纤维产生应力集中,严重时导致纤维断裂,这些不利因素使碳纤维的增强作用得不到充分发挥,导致 C/C 复合材料的强度下降;未经表面处理的碳纤维两相界面黏结薄弱,基体的收缩使两相界面脱黏,纤维不会损伤,当基体中裂纹传播到两相界面时,薄弱界面层可缓冲裂纹传播速度或改变裂纹传播方向,或界面剥离吸收掉集中的应力,从而使碳纤维免受损伤而充分发挥其增强作用,使复合材料的强度得到提高。而石墨化处理则正相反,这可能是因为基体树脂经石墨化处理后转化为具有一定塑性的石墨化碳,使碳化过程中产生的裂纹枝化,从而缓和或消除了集中的应力,使纤维免受损伤,强度得到提高^[4]。

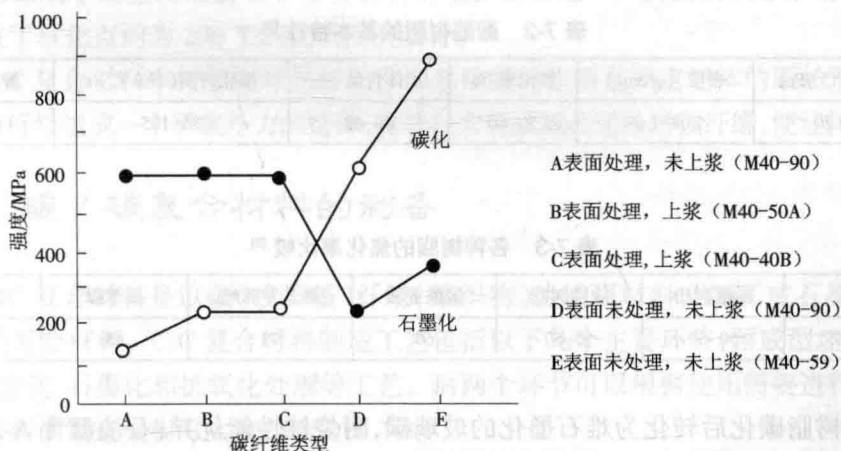


图 7-1 碳纤维表面处理对 C/C 复合材料强度的影响(呋喃树脂)^[4]

7.2.2 基体前驱体

目前, C/C 复合材料的基体碳主要是通过化学气相沉积(CVD)和液态浸渍(LIC)含碳化率高的高分子物质的碳化来获得。通过化学气相沉积所得的基体碳为沉积碳,

亦称 CVD 碳,而液态浸渍碳化所获得的基体碳,则根据浸渍—碳化原料分为树脂碳和沥青碳。

CVD 碳是通过气相分解或反应生成的固态物质。在 C/C 复合材料中,为获取 CVD 碳的分解或反应而可以采用的气体有甲烷、丙烷、丙烯、乙炔、天然气或汽油等碳氢化合物。例如,通过纤维预成型体的加热,甲烷经过加热可以裂化生成固态碳和氢。但是固态碳的沉积过程十分复杂,并与工艺参数的控制有密切关系。根据不同沉积温度可获得不同形态的沉积碳,如在 950~1 100 ℃ 为热解碳,1 750~2 700 ℃ 为热解石墨^[3]。

树脂碳和沥青碳均是碳纤维预成型体经过浸渍树脂或沥青等浸渍剂后,经预固化,再经碳化后获得的基体碳。浸渍用的基体树脂应具有残碳率高、有黏性、流变性好以及与碳纤维有良好物理相容性等特点。常用的浸渍剂有呋喃树脂、酚醛树脂、糠酮树脂、热固性树脂、石油沥青、煤焦油沥青等^[4]。表 7-1 和 7-2 分别表示了煤焦油沥青和酚醛树脂的基本特征。由表可以看出,这两种浸渍剂的碳化率约为 50%~60%,黏度适中。实际上有许多树脂的碳化率可达 65%~85%,如双酚树脂、聚苯撑、聚苯并咪唑等,但价格贵不宜采用。树脂浸渍剂中常采用的是价格便宜的酚醛树脂或呋喃树脂(焦化率如表 7-3 所示)^[3]。

表 7-1 煤焦油沥青基本特性^[3]

软化点 /℃	黏度(250 ℃)/ 泊	焦化率(大气压)/%	密度 /(g/cm ³)	S 含量 /%	灰分 /%
94~107	0.03~0.05	52~62	1.28~1.31	0.1~0.6	0.2~0.5

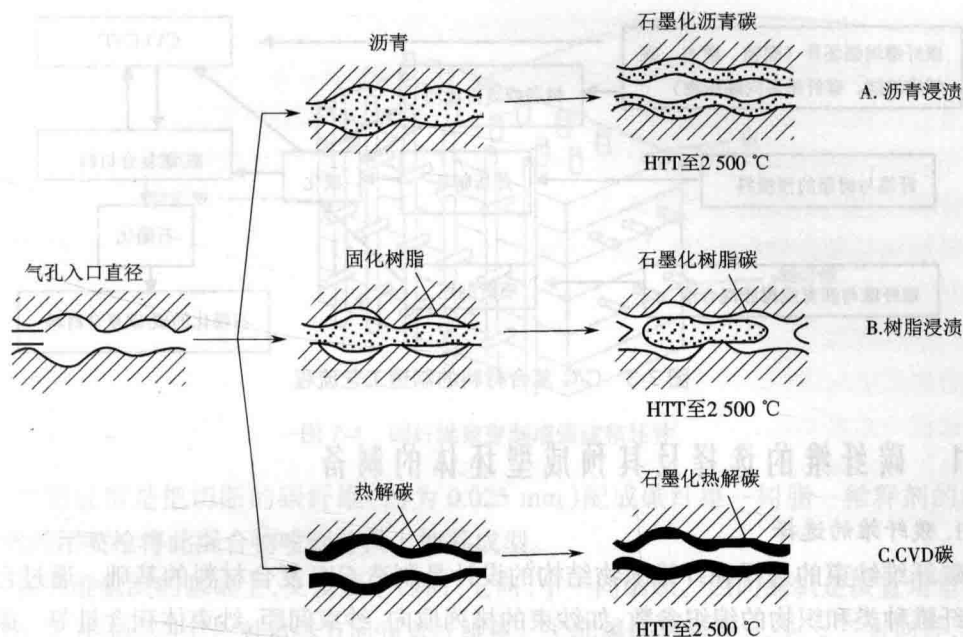
表 7-2 酚醛树脂的基本特性^[3]

黏度(250 ℃)/Pas	密度 /(g/cm ³)	焦化率 /%	固体含量 /%	固化时间(165 ℃)/s	游离酚 /%
0.12~0.20	1.08~1.09	50~60	60~62	85~105	11.5~13.5

表 7-3 各种树脂的焦化率比较^[3]

树脂	酚醛树脂	呋喃树脂	聚酰亚胺	聚苯并咪唑	聚苯撑	双酚树脂
焦化率 /%	50~60	50~60	60	73	85	65

酚醛树脂碳化后转化为难石墨化的玻璃碳,耐烧蚀性能优异;石油沥青 A-240 等的石墨化程度高,与碳纤维一样具有良好的物理相容性(指热膨胀系数和固化或碳化过程中的收缩行为)。图 7-2 所示为液相浸渍和气相沉积致密化的示意图。沥青与气孔壁有良好的润湿和黏结性,碳化后,残留的碳向孔壁收缩,有利于再浸渍和再碳化,树脂与孔壁黏结不良而自身黏结强,碳化后树脂碳与孔壁脱黏,自身成为一团而堵塞气孔,不利于再浸渍和密度的再提高^[4]。

图 7-2 液相浸渍和气相沉积的填孔和堵塞图解^[4]

沥青是含有多种稠环芳烃的混合物,其残碳量高,在热处理过程中形成易石墨化的中间相,具有更优异的力学性能。在浸渍过程中随温度的升高,它呈现出流变特性,黏度下降,润湿性得到改善,接触角 θ 减小,易与孔壁黏结。目前,使浸渍沥青既具有高残碳率又具有良好高温流动性的研究逐渐引起人们的重视,高性价比的浸渍沥青的制备被认为是目前低成本制造高性能 C/C 复合材料的重要途径之一。美国以 A-240 石油沥青为原料开发了软化点约为 200 °C 的优质浸渍沥青。

C/C 复合材料中树脂碳和热解碳作为基体碳的作用是固定坯体的原始形状和结构,与增强纤维组成一个承载外力的整体,可将外力有效地传递给增强纤维,使坯体致密化^[4]。

7.3 碳/碳复合材料的制备

C/C 复合材料是以碳(或石墨)纤维(编织物)为增强材料,以碳(或石墨)为基体的全碳质复合材料。C/C 复合材料制造工艺包括以下几个主要环节:预成型坯体、浸渍、碳化、致密化、石墨化和抗氧化处理等工艺。后两个环节可以根据使用需要进行选择。C/C 复合材料的制造流程可大致归结为图 7-3。

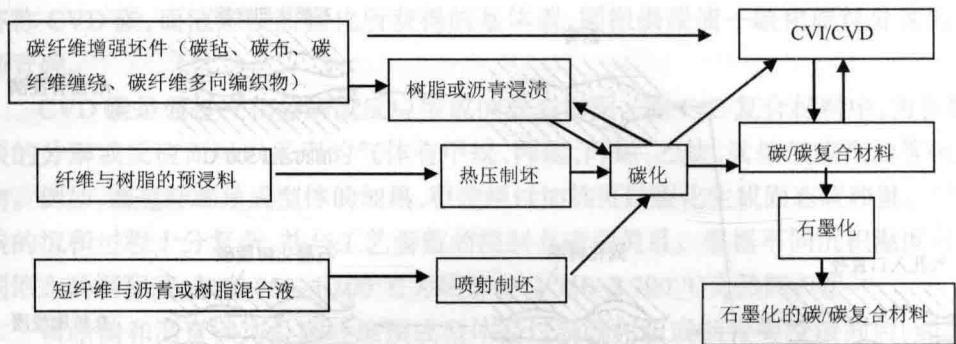


图 7-3 C/C 复合材料的制造工艺流程

7.3.1 碳纤维的选择及其预成型坯体的制备

1. 碳纤维的选择

碳纤维纱束的选择和纤维织物结构的设计是制造 C/C 复合材料的基础。通过合理选择纤维种类和织物的编织参数,如纱束的排列取向、纱束间距、纱束体积含量等。碳纤维由有机纤维经过高温碳化得到。可供选择的碳纤维种类包括黏胶基碳纤维、聚丙烯腈(PAN)基碳纤维和沥青基碳纤维。目前最常用的 PAN 基高强度纤维具有所需要的强度、模量和适中的价格。如果要求 C/C 复合材料产品的强度与模量高,热稳定性好,则应该选用高模量高强度的碳纤维;如果要求热传导率低,则选用低模量碳纤维,如黏胶基碳纤维。目前黏胶基碳纤维应用较少,而低成本的高模量沥青基碳纤维正得到发展。

对于应用较多的 C/C 复合材料来说,在满足其他要求的同时,希望强度和断裂应变越高越好,因此,往往选用高强度碳纤维。但是,要注意碳纤维的表面活化处理和上胶问题。采用表面处理后,活性过高的碳纤维会使得纤维和基体的界面结合过好,反而使 C/C 复合材料呈现脆性断裂,使强度降低。所以,要注意选择合适的上胶胶料和纤维织物的预处理工艺,以保证碳纤维表面具有合适的活性。

2. 碳纤维预成型体的制备

在制备 C/C 复合材料前,首先将碳增强纤维制成各种类型、形状的坯体。坯体可通过长纤维(或带)缠绕、碳毡、短切纤维模压或喷射成型、石墨布叠层,碳毡,布叠层(或碳毡)加垂直平面的纤维束穿刺,纤维编织(机织、辫织、纤维束多向立体编织)等方法制成。其中,缠绕、模压和喷射成型常使用胶黏剂固定纤维位置,在后续的工序中,即胶黏剂被热解为低分子气体(逸出)和碳,后者称为 C/C 复合材料的基体组成部分。缠绕、模压和喷射成型的工艺与设备均与树脂基复合材料相同。

碳毡可由人造丝毡碳化或聚丙烯腈毡预氧化、碳化后获得。碳毡叠层后,可用碳纤维在 x、y、z 的方向三向增强,制得三向增强毡(图 7-4)。坯体也可以用经预氧化的聚丙烯腈毡,在后续工作中,预氧化聚丙烯腈纤维与基体同时碳化,形成碳纤维增强体^[6]。

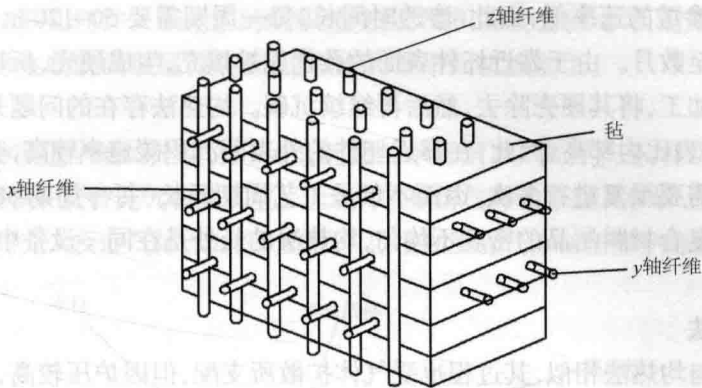


图 7-4 碳纤维束穿刺增强碳毡坯件

喷射成型是把切断的碳纤维(约为 0.025 mm)配成碳纤维—树脂—稀释剂的混合物,然后用喷枪将此混合物喷到芯模上使其成型。

在三维编织的基础上,又发展了四向、七向、十一向编织。四向编织是按直角坐标系组成的立方体的四个长对角线方向布置纤维束。七向编织则是在 x 、 y 、 z 三方向外,再加上上述四个对角线方向布置纤维束。多向编织在专用编织设备上进行。

7.3.2 碳/碳复合材料中碳基体的形成(致密化处理)

致密化处理的目的是填充碳纤维预制件中的孔隙,即在碳纤维的间隙中导入碳源物质,通过加温、热解、碳化在碳纤维周围形成碳基体。当碳源物质是气态时,采用化学气相沉积法,生成的碳基体称为沉积碳。当碳源物质是液态时,通过压力使其渗入增强材料坯件的孔隙,然后通过加温、热解、碳化。当碳源物质是固态时,主要指碳/树脂复合材料,它的树脂基体是经过固化的,再通过加温、热解、碳化形成碳/碳复合材料。后两种情况生成的碳基体称为树脂碳。

1. 化学气相沉积法(CVD)^[7]

化学气相沉积法是利用化学气相沉积工艺形成 C/C 复合材料基体的一种方法。首先,将碳纤维增强材料坯件置于沉积炉中,通入甲烷的烃类气体,混合氢和氩等惰性气体,作为载气加温至 1 000~1 100 °C 进行热分解,碳源气体生成一些活性基团,与成型坯件中的碳纤表面接触进行碳沉积。为了得到致密的 C/C 复合材料,必须使活性基团扩散到成型坯体的孔隙中,且应从成型坯体结构上消除孔隙,防止沉积过程中堵塞气体渗入的通道。

碳/碳复合材料的化学气相沉积有四种方法,即均热法、热梯度法、压差法、脉冲法。

1) 均热法(又称恒温渗透工艺)

将坯件置于沉积炉中,通过感应线圈加热至 950~1 150 °C,向炉内以低压通入惰性气体(H_2 , N_2 或它们的混合)做载气的烃类碳源气体(如 CH_4),在 0.13~20 kPa 压力下,碳源气体接触坯件表面并通过孔隙向坯件内部渗透,在热的碳纤维周围沉积碳。由于气体向

成型坯体内部渗透的速率低,因此,渗透时间长,每一周期需要 50~120 h,所以加工一件制品需数周甚至数月。由于靠近坯件表面的孔优先被填充,生成硬壳,所以,在渗透过程中要进行机械加工,将其硬壳除去,然后再继续沉碳。均热法存在的问题是:坯件在炉内温度不均匀,外表比内部高,因此,在靠近坯件的外表面沉积碳速率较高,容易堵塞通道;由于沉积过程需要反复进行多次,因而不仅是工艺周期延长(每一周期 50~120 h),而且所获得的 C/C 复合材料制品的密度不均匀,均热法的长处是在同一设备中一次可放置多个坯件。

2)热梯度法

热梯度法与均热法相似,其过程也受气体扩散所支配,但因炉压较高,沿坯体厚度方向可形成一定的温差。气态烃类首先与坯体的低温表面接触,逐步向内部高温处扩散。由于温度的影响,越向内部,沉积越快,有效地防止了表面沉积快而生成硬壳的现象。图 7-5 是热梯度沉积炉示意图。

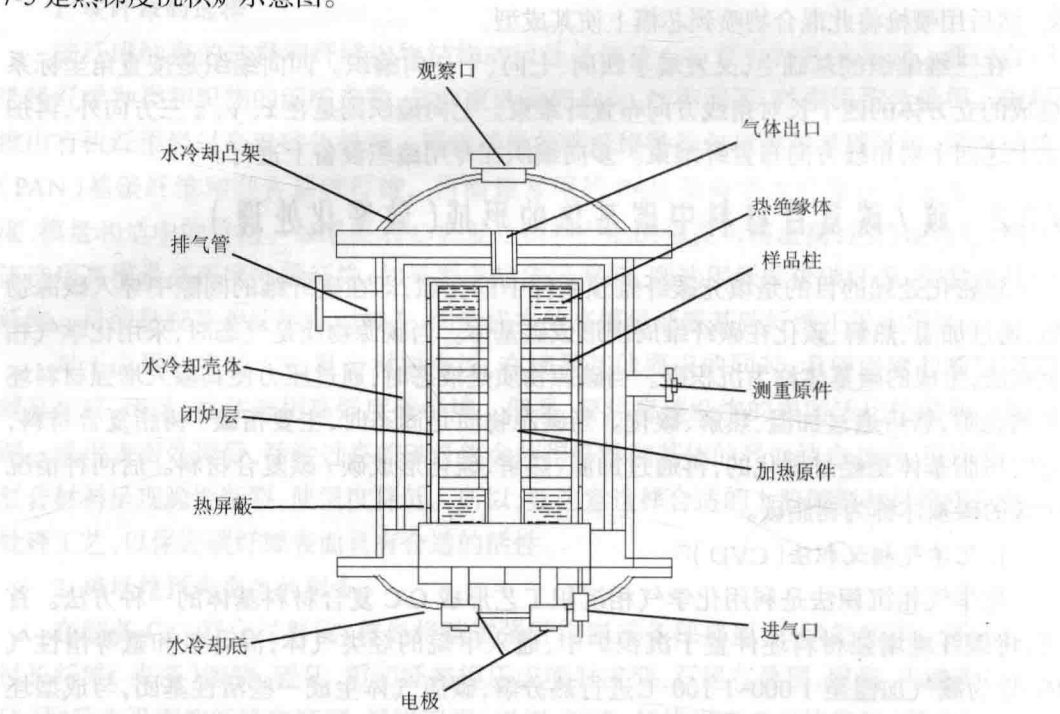


图 7-5 热梯度式 CVD 炉结构示意图

炉内发热体为支撑体的石墨芯模,炉壁有冷却水管,形成坯体内外温差,并随沉积时间增加,沉积层由内向外移动。同时,随着沉积的致密化,材料的导热性增加,内外温差变小。热梯度法比均热法的加工周期短,制品密度高且均匀,因此,性能也好。此法存在的问题是工艺重复性差,不能同时加工不同坯件和多个坯件,坯件的形状也不能太复杂。

3)压差法

压差法是在沉积碳时,沿成型坯体厚度方向造成一定的压力差,使反应气体在压力

差作用下强行通过多孔坯件。压差法的沉积速度快,沉积的碳也较均匀,适用于透气性低的坯体。它也容易生成表面硬层,在沉积过程中需要中间机械加工。

4) 脉冲法

脉冲法是一种改进了的均热法,图 7-6 为此法的示意图^[5]。其特点是:在沉积过程中利用脉冲压力阀对沉积炉交替充气和抽真空。让坯件在碳源气体中暴露几秒钟,然后对沉积炉抽真空排除废气,再充入反应气体,如此反复循环,以增加反应气体在坯件中的渗透深度。

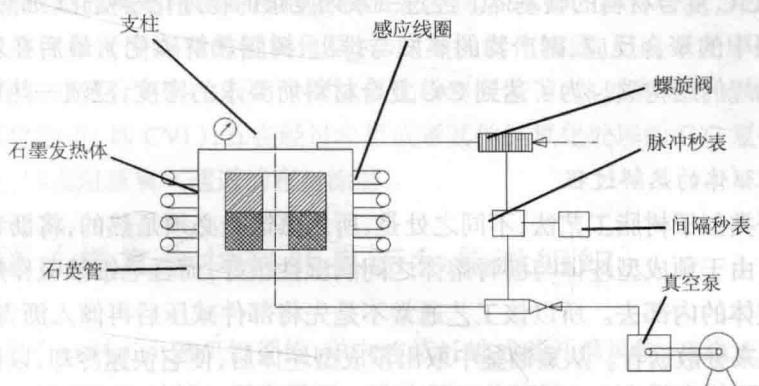


图 7-6 脉冲法沉积碳示意图

2. 化学快速液相沉积法 (CLVD)

快速液相沉积法是将碳毡或编织件等预制件围绕在发热体上,浸泡在碳氢比合适的液态碳源中,用电阻丝加热或电磁感应方式加热预成型坯体到 $900\sim 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$,液态碳源通过自然对流加热,开始时只有表面汽化,随着温度的逐步升高,液体内部汽化加剧产生气泡,产生了自然循环气体。这时,碳源气体存在于液体、预成型坯体和发热体之间,汽化的气体优先在温度较高的发热体—预成型体极面裂解成碳和生成 H_2 以及小分子碳氢物。裂解碳沉积在预制件的纤维上,填充孔隙,达到致密目的。随着时间的延长,预成型体内部首先被沉积达到预定的密度,成为 C/C 复合材料后,导电率或导热率提高,使得致密区温度与热源温度基本一致,相当于一个扩大的热源,依次加热预成型坯体的外围区域,逐步完成整个预制件的致密化。CLVD 快速沉积的机理在于:其一是整个沉积周期预成型体始终完全浸泡在液体先驱体里,避免了气体反应物扩散慢这一限制因素;其二是沉积过程受化学反应动力学控制,从根本上加快了反应速度;其三是预成型坯体内大致温度梯度的形成,保证沉积首先在小区域内进行和完成,然后逐步往外推移,从而使整个致密过程一次完成不需中间停顿。

7.3.3 浸渍热解工艺

浸渍热解通常可在常压或加压条件下用热压罐进行,预成型体在压力作用下浸渍基体先驱体(如树脂、沥青和其他化合物等),然后,使侵入预成型体的先驱体热解碳化形成

碳基体。浸渍压力与温度依照有机原料的黏度而定。提高压力有利于有机原料向坯件内部渗透,因而产物的致密度较高;若采用较低的浸渍压力,则为了达到相同的致密程度就需要将工艺周期重复多次。

1. 树脂先驱体的热解过程

常用的树脂有酚醛、环氧—酚醛、芳基乙炔等,这些浸渍在增强材料坯件中的合成树脂首先要经过加温发生固化反应,形成不溶的热固性树脂基体,再进一步加温使树脂基体热解,形成 C/C 复合材料的碳基体。经过一系列复杂的物理化学变化(如热膨胀、合成树脂固化过程中的聚合反应、副产物的蒸发与排出、树脂热解碳化),最后在坯件的纤维间隙中留下无规的结构碳。为了达到 C/C 复合材料所要求的密度,浸渍—热解要反复进行多次。

2. 沥青先驱体的热解过程

浸渍过程类似于树脂工艺法,不同之处是,所用蒸馏釜必须是热的,将沥青在加热的釜中分散开。由于预成型坯体与沥青熔体之间润湿性很好,而且毛细抽吸作用足以将沥青吸到预成型体的内部去。所以该工艺通常不是先将部件减压后再倾入沥青熔体,甚至有些不用加压来分散沥青。从蒸馏釜中取出预成型坯体后,使它快速冷却,以便使沥青固化,然后进行本法的特殊工艺,即将预成型体装在能承受 20 MPa 氮气压力的高压容器中,放入碳化炉中,在压力下碳化。采用通常的石墨浸渍沥青时,常常需要重复浸渍至少一次,采用中间相沥青时,浸渍一次就够了,但考虑到以后的各种用途,石墨化或碳化,最后精加工的步骤应使制品表面不透气。

7.3.4 石墨化处理

根据使用要求,常常需要对致密化的 C/C 复合材料进行高温热处理,常用温度为 2 400~2 800 °C。在这一温度下 N、H、O、K、Na、Ca 等杂质元素逸出,碳发生晶格结构的转变,这一过程称为石墨化。石墨化处理对 C/C 复合材料的热物理性能和力学性能有明显的影响。经过石墨化处理,复合材料的强度、热膨胀系数均有所降低,热导率、热稳定性、抗氧化性以及纯度都有所提高。石墨化程度的高低主要取决于石墨化温度。

对于化学气相沉积碳、沥青碳,在一定温度下($\sim 3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)可使碳结构石墨化;对于树脂碳,也可以部分石墨化。如增强材料坯件的碳纤维是未经石墨化处理的,也可以同时部分石墨化。石墨化的结果使材料的碳结构缺陷逐渐消除,晶体趋向完善,因而,强度与模量及热膨胀系数略有降低,体积收缩,密度增大,导热系数增大,抗冲击能力和断裂延伸率增大,断裂韧性和抗热应力的能力增强,烧蚀性能获得改善。石墨化处理常常在 C/C 复合材料的热解炉中进行,升温至 2 400~3 000 °C 并保温 2 h 以上,然后随炉缓慢降温,以防止温度变化过快引起产品开裂。

7.3.5 抗氧化处理

C/C 复合材料是全碳质材料,碳在高温下既不软化也不熔化,升至 2 500 °C 以上才发

生升华。因此其高温性能优越。但是 C/C 复合材料的抗氧化性能不符合高温材料的要求。因此,需要对其进行抗氧化处理。即在 C/C 复合材料表面和内部引入抗氧化剂物质和堵塞氧化性气体渗入内部的通道,以隔绝它们与碳元素的接触。抗氧化处理可以在 C/C 复合材料的成型前进行,也可以在成型后进行。前者主要改善 C/C 复合材料基体的组成,后者主要是在 C/C 复合材料的表面形成抗氧化的覆盖层。C/C 复合材料的抗氧化处理措施包括^[1]:①在基体中散布抗氧化颗粒;②加入反应物,在基体形成的同时产生抗氧化颗粒;③用形成抗氧化物的溶剂或胶质悬浮物渗透 C/C 复合材料,并经处理使之形成具有一定厚度和密度渐变的抗氧化层;④固渗抗氧化物质,形成一定厚度的抗氧化保护层,或者在 C/C 复合材料的表面涂刷抗氧化粉料淤浆,经热处理形成抗氧化涂层;⑤气相浸渗抗氧化物质(即 CVI);⑥在经过涂层或者其他抗氧化处理的 C/C 复合材料表面涂玻璃密封剂,形成阻塞氧气通道的密封涂层。

7.4 碳/碳复合材料的界面和显微组织

C/C 复合材料可由随机短纤维、单向连续纤维或碳纤维织物、三维或多维编织的预成型体,经 CVD 或(和)树脂、沥青浸渍—碳化等工艺获得。C/C 复合材料具有与其他复合材料相同的可设计性,其性能受材料宏观结构(V_f)和微观结构(界面及基体碳)影响。由于材料组成的多样性、制备工艺方法的多样性以及制备时工艺参量的不同控制,C/C 复合材料的界面和显微组织也呈现不同形态。这既受到材料科学工作者的重视,也给研究 C/C 复合材料组织结构与性能之间关系带来了困难^[3]。

7.4.1 碳/碳复合材料的界面及结构

从光学显微镜的尺度来看,C/C 复合材料由碳纤维、基体碳、碳纤维/基体碳界面层、显微裂纹和孔隙四部分组成。三维正交 C/C 复合材料的显微结构如图 7-7 所示。

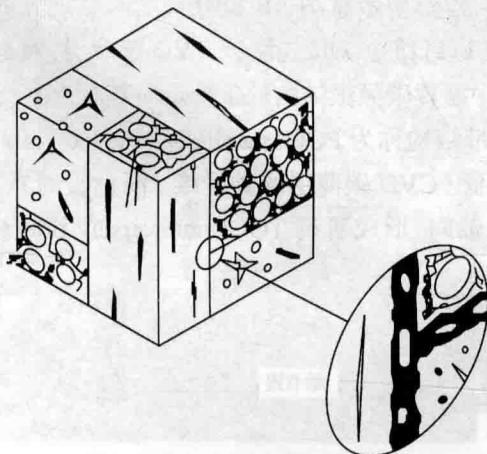


图 7-7 C/C 复合材料的三维正交显微结构示意图^[3]

通过 CVD 法、树脂或沥青浸渍—碳化可分别获得沉积碳、树脂碳和沥青碳。因此，C/C 复合材料中的不同纤维与基体间和基体与基体间的界面就取决于基体碳的类型。这些界面可分为碳纤维与沉积碳之间的界面，沉积碳与树脂碳或沥青碳之间的界面，碳纤维与沥青碳或树脂碳之间的界面和沥青碳与树脂碳之间的界面。

如图 7-8 所示，基体碳与碳纤维结合界面上有四种可能的取向。图中(b)和(c)的层片状结构是沥青碳与碳纤维结合界面中最常见的形式，(d)所示的各向同性形式主要在树脂碳与碳纤维界面存在，也可能出现于 CVD 碳与碳纤维界面中，而(a)中的切向生长层片结构一般不常见。

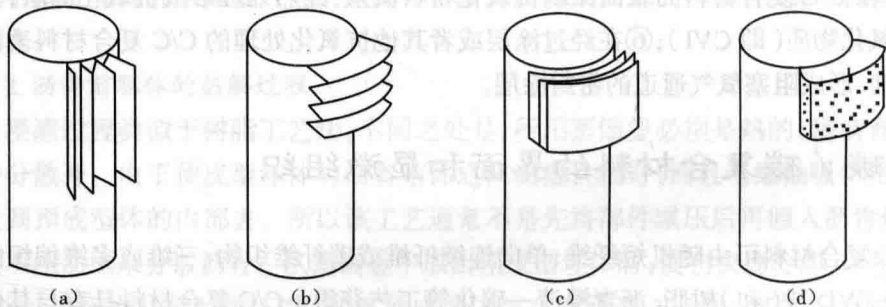


图 7-8 基体碳与碳纤维的界面结合形式^[3]

(a)切向平行 (b)垂直轴向 (c)平行轴向 (d)各向同性

当 CVD 碳作为基体碳与碳纤维之间的界面相时，纤维表面的孔洞和缺陷可以得到填充，从而形成所谓“钉扎”结构。纤维表面先沉积 CVD 碳薄层后，再浸渍沥青碳化，所生成的沥青碳与 CVD 碳的界面形成条带结构，并有一定规律的过渡区（称为“诱导”结构区）。碳纤维沉积 CVD 碳后，再浸渍沥青碳化后的界面层结构可表示为：



图 7-9 为上述界面结构模型示意图，图 7-10 为实际微观界面结构透射电镜(TEM)形貌。TEM 观察表明，若碳纤维上未预先沉积 CVD 碳薄层，而是直接浸渍沥青，则碳化后形成的 C/C 复合材料中沥青碳显微结构的条带走向基本上平行于碳纤维轴向(图 7-11(b))。这种沥青碳的条带结构称为 POG(parallely oriented graphite)结构，其 SEM 的图像如图 7-12 所示；预先沉积 CVD 碳薄层的碳纤维 / 沥青碳的界面上沥青碳的条带走向基本上垂直于碳纤维的轴向，形成所谓 TOG(transversely oriented graphite)结构(见图 7-11(a)和 7-13)。

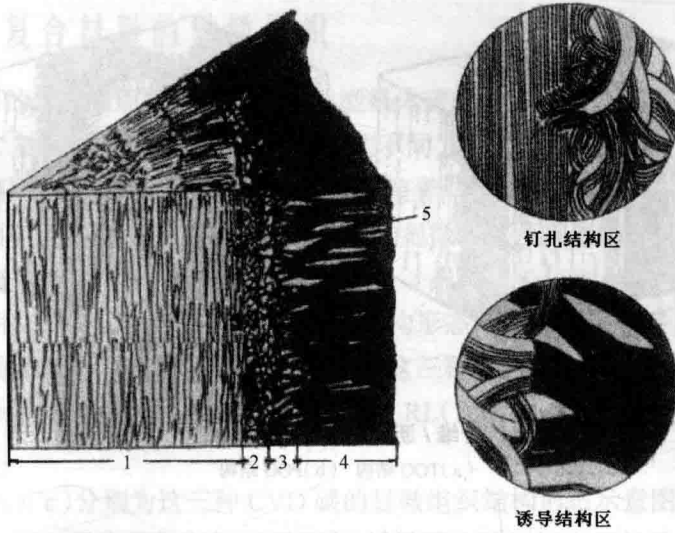


图 7-9 碳纤维—CVD 碳—沥青碳界面结构示意图^[3]

1. 碳纤维 2. 沉积碳 3. 诱导结构区 4. 沥青碳 5. 钉扎结构区

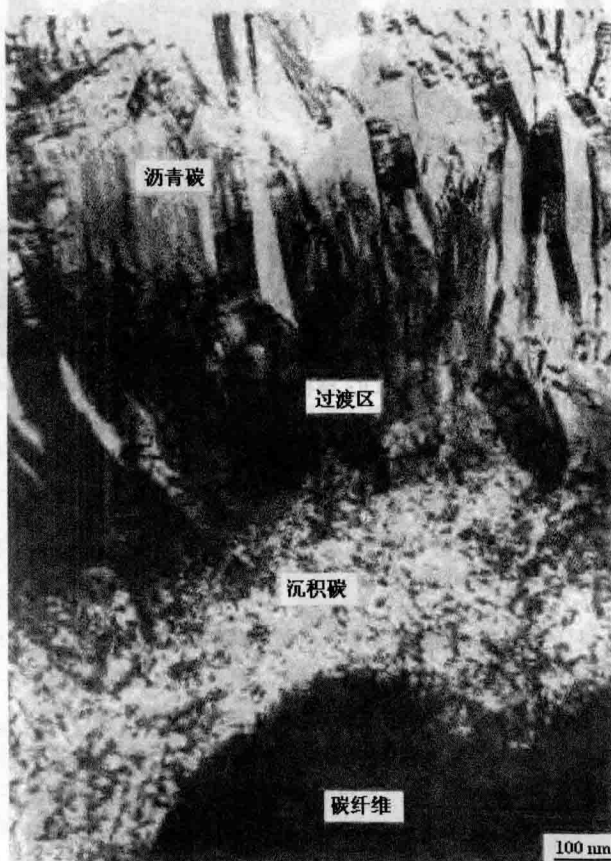


图 7-10 碳纤维—CVD 碳—沥青碳界面 TEM 形貌^[3]

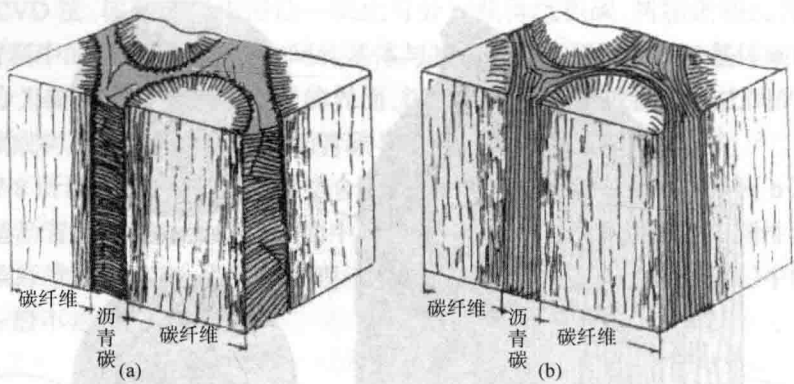


图 7-11 碳纤维 / 沥青碳界面的两种结构示意图^[3]
(a)TOG 结构 (b)POG 结构

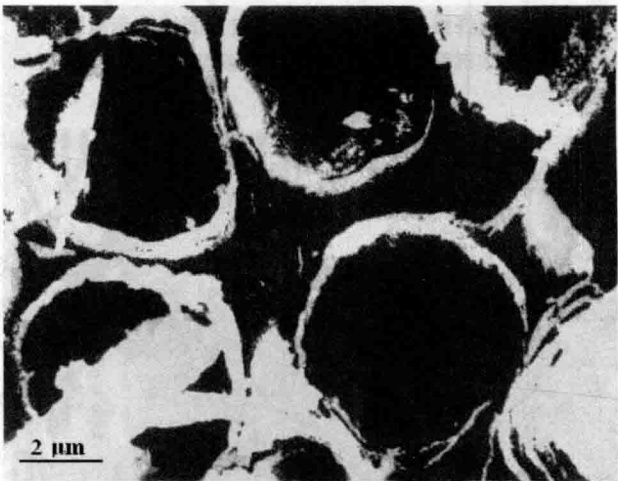


图 7-12 POG 结构的 SEM 形貌^[3]

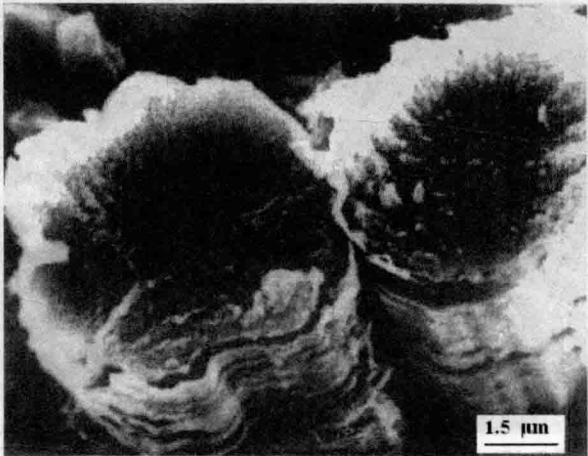


图 7-13 TOG 结构的 SEM 形貌^[3]

7.4.2 碳 / 碳复合材料的显微组织

C/C 复合材料的显微组织指的是含不同类型基体碳的 C/C 复合材料的显微组织结构与形态。由于 C/C 复合材料的原材料和制备工艺不同,所得 C/C 复合材料的显微组织结构和形态也各不相同,进而在性能上也体现出显著差异。

下面分别介绍有关 CVD 碳、树脂碳和沥青碳的显微组织及其影响因素。

1.CVD 碳显微组织

早期研究表明, CVD 碳有三种不同的显微结构形态,在 CVD 法制备的 C/C 复合材料中通常也可以看到这三种沉积碳的显微组织。这三种显微组织结构形态分别为平滑层片状组织 SL(smooth laminar)、粗糙层片状组织 RL(rough laminar)和各向同性 CVD 碳 ISO(isotropic)。

图 7-14 (a)(b)(c)分别为这三种 CVD 碳的显微组织结构形态示意图。在偏振光源下,通过光学效应,可以很容易把它们区别开来:粗糙层片状组织由具较强光学各向异性特征的层片所组成,层片围绕碳纤维排列;平滑层片状组织呈现较弱的光学各向异性特征,其层片也均匀围绕碳纤维;各向同性沉积碳则由小于微米级的细颗粒组成,并且呈现光学各向同性特征。图 7-15 为碳纤维 /CVD 碳复合材料的 SEM 形态,为了清晰显现 CVD 沉积碳的形态,样品进行了氧化刻蚀。可以看出在碳纤维周围的 CVD 碳为光滑的各向同性 CVD 碳层,其外为取向明显的各向异性层片状沉积碳,而且,可以看出层片状碳比各向同性碳层更容易被氧化刻蚀。

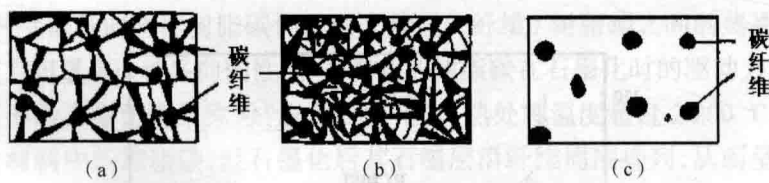


图 7-14 CVD 碳的三种显微组织结构示意图^[3]
(a)平滑片层状 CVD 碳 (b)粗糙片层状 CVD 碳 (c)各向同性 CVD 碳



图 7-15 C/C 复合材料中各向同性与层片状 CVD 碳^[3]

CVD 碳的三种组织结构形态的产生与沉积碳的工艺参数(如温度、压力、反应气体的流量以及反应气体的种类)有关。CVD 碳的这三种显微组织形态在改变工艺条件(如 CVD 温度、载气量)时可以相互发生转变。

CVD 碳的反应气体(如甲烷)在 1 000 ℃以上热解会形成乙炔和苯类产物,这两种物质起到沉积碳先驱的作用,它们的混合比及通入载气(氢)的量会影响到 CVD 碳的显微结构形态。乙炔(C_2H_2)有利于形成各向同性的 CVD 碳结构,而苯类(如甲苯(C_7H_8))则有利于形成平滑层片状结构的沉积碳。因此,在形成沉积碳时,其显微组织结构的形态取决于以下几种情况:当沉积温度较低、甲烷分压较高,并且 C_2H_2 与 C_7H_8 的比值小于 5 时,不通入载气氢时,较易获得平滑层片状结构的沉积碳;当沉积温度和甲烷分压适中,并且 C_2H_2 与 C_7H_8 的比值大于 5、小于 20 时,稍许通入 H_2 ,较易获得粗糙层片状结构的沉积碳;当沉积温度较高、甲烷分压较低,并且 C_2H_2 与 C_7H_8 比值大于 20 时,大量通入 H_2 ,较易形成各向同性 CVD 碳组织。

但在实际 CVD 工艺过程中,由于工艺条件以及预成型体的原因,C/C 复合材料不可能只是单一的沉积碳的结构形态。沉积碳往往会由平滑层片状(SL)转变为粗糙层片状(RL),或由 SL 及 RL 转变为各向同性沉积碳(ISO)结构。采用甲烷作反应气体,在 1 000 ℃左右热解得到的 CVD 碳与碳纤维表面结合较好,其结构主要分为内外两层的各向异性粗糙层片组织,在靠近碳纤维的内层为各向同性 CVD 碳,而外层为层片状组织。图 7-16 为采用丙烷(C_3H_8)热解获得的 CVD 碳的显微组织结构形态与丙烷分压及 CVD 温度的关系,可以看出,反应气体的分压和反应温度对 CVD 碳的显微结构具有明显影响。

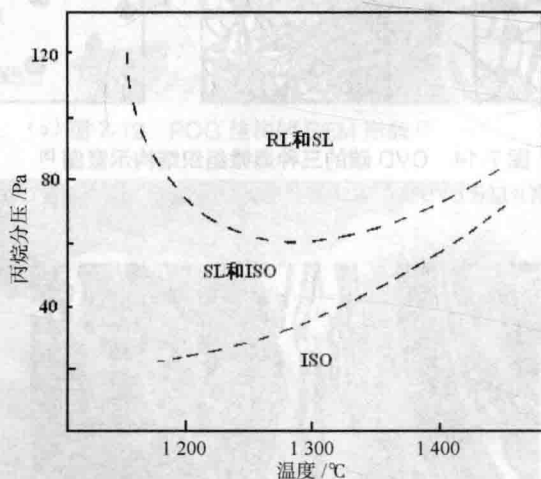


图 7-16 丙烷分压及反应温度对 CVD 碳显微结构影响^[3]

CVD 碳显微结构形态的不同影响到 C/C 复合材料的性能。由于各向同性碳相对致密度(密度)比较低,而平滑层片状组织有热应力显微开裂的倾向,故期望的 CVD 碳显微结构为粗糙层片状组织结构。例如,聚丙烯腈(PAN)碳纤维与含 90%粗糙层片状结构的

CVD 碳的复合材料具有优异的抗热冲击和机械冲击的性能。另一方面, CVD 碳的显微形态为 SL/RL, 其中的 RL 甚至可以消除 SL 造成的热应力, 从而大大增加裂纹网络的韧性。当基体碳为 RL/ISO 组织时, C/C 复合材料具有较好的强度和模量。不同显微组织结构形态的 CVD 碳的热性能也有较大差异, 表 7-4 为不同显微结构的 CVD 碳的导热性能。另外, 在氧化烧蚀时, 各向异性的层片状 CVD 碳比各向同性的 CVD 碳更容易发生烧蚀, 并且, 层片状也容易剥蚀。

表 7-4 不同结构的 CVD 碳导热性能^[3]

CVD 碳结构	晶粒大小 /nm	导热率 /(W/(m·K))
SL	125	25
RL	385	96
ISO	90	25

2. 沥青碳与树脂碳的显微结构

树脂碳的显微结构主要取决于热处理温度。当树脂碳化后, 主要形成玻璃态各向同性碳, 在偏光显微镜下呈现无显微结构形态特征的光滑平面, 在 X 射线衍射分析中也没有显示结晶态石墨结构的特征谱线, 但当树脂碳进行高温石墨化热处理后, 可以通过 X 射线衍射和偏光显微镜分析发现原各向同性的树脂碳转变为各向异性的石墨形态。

在经过 2 500 ℃ 石墨化后, 在树脂碳 / 碳纤维界面上首先出现了各向同性树脂碳转变为各向异性石墨碳的情况。在偏光显微镜下界面转变为各向异性石墨而呈现消光效应, 但未转变的各向同性树脂碳仍无消光效应。纤维 / 树脂碳之间的热膨胀系数差异而引起的应力积累是这种各向同性、非石墨化的树脂碳在石墨化时的驱动力。因此, 树脂碳转变为石墨的石墨化现象称为“应力石墨化”。热处理温度超过 2 200 ℃ 时, 碳纤维 / 树脂碳复合材料中的树脂碳, 经石墨化后其石墨层沿纤维周围排列, 从而呈现出更加精细的组织结构。偏光显微镜、高分辨率 TEM 和选区 X 射线衍射研究表明, 石墨层又分为许多畴。不同类型的碳纤维出现这种石墨显微组织时的热处理温度不同, 模量越高的纤维所需的热处理温度越低。树脂碳的石墨化在碳纤维 / 树脂碳界面出现后, 随着时间与温度的增加逐渐扩展到整个树脂碳中, 直到 2 800 ℃ 时, 树脂碳全部转化为石墨结构。

沥青碳的显微组织一般由沥青碳的特性决定。沥青向中间相转化时, 由原始的粗糙体转变成块状中间相。在相转变点(430 ℃), 由于应力的作用促使中间相转变为纤维结构。中间相转化时, 芳香环分子聚结, 发展成大平面分子平行排列成行, 形成一种长程有序的层片状结晶结构, 其片层厚 0.1~0.2 μm, 层间裂纹宽约 0.1 μm。受碳纤维表面状态、纤维束松紧程度及碳化或石墨化条件等因素影响, 中间相片层会形成扭转弯曲的条带叠层, 并且条带结构会产生各种变形(图 7-17(a))。受边界条件及工艺参量的限制, 石墨层平行堆叠的完善程度不同, 有的呈大平面层结构, 形成大浪花形状; 有的则呈小花形, 形似英文字母 O、U、X、Y 等(图 7-17(b))。

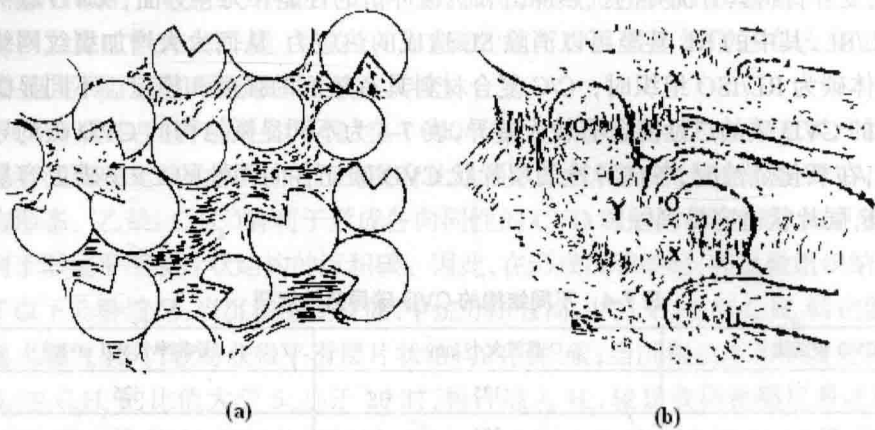


图 7-17 沥青碳中石墨层片条带结构示意图^[3]

(a)条带变形扭曲 (b)条带形似英文字母

图 7-18 为沥青碳层片精细结构,其不同构型会对 C/C 复合材料的力学、热物理和氧化烧蚀性能产生明显影响。例如,碳纤维 / 沥青碳界面结构中的 TOG 层片结构中,由于石墨片层垂直于纤维,而且片层之间有近似于垂直碳纤维的微裂纹,易使裂纹向垂直纤维方向扩散。这种微裂纹扩展方式不利于提高 C/C 复合材料的强度和韧性,故从阻止裂纹扩展的能力看,TOG 结构不如 POG 结构。此外,层片状结构片层之间的显微裂纹也不利于 C/C 复合材料的抗氧化烧蚀性能的提高。

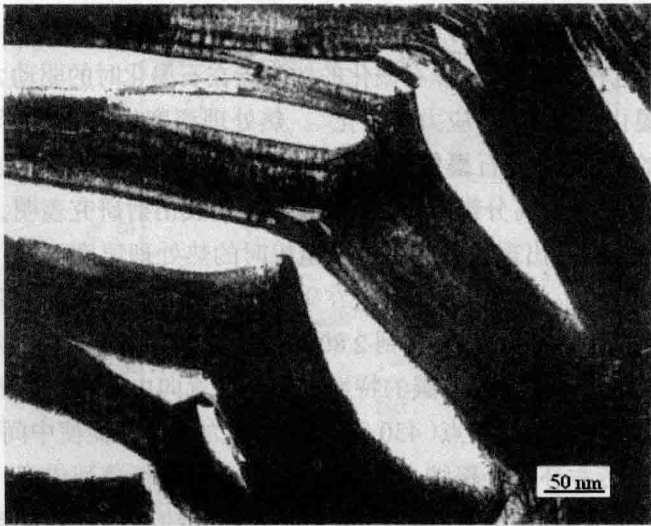


图 7-18 沥青碳层片精细结构^[3]

7.4.3 碳 / 碳复合材料的裂纹和孔隙

C/C 复合材料组织中的一个重要组成部分是裂纹和孔隙。根据 C/C 复合材料的使用

性能要求,其密度一般为 $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$,这意味着 C/C 复合材料的致密度与碳或石墨材料的理想密度相比有较大差距。而实际上 C/C 复合材料中相当部分的体积由孔隙、孔洞或裂纹占据。

对 C/C 复合材料的制备而言,其预成型体就是一个多孔体系。例如,常用的 2-2-3 结构的三维碳纤维预成型体的纤维含量仅占 C/C 复合材料空间体积的 40% 左右,其余 60% 的体积则为“空穴”占据。在化学气相沉积或液态浸渍碳化工过程中,这些“空穴”的大部分逐渐被基体碳填充。由于在 CVD 碳沉积过程中孔隙的封闭及树脂或沥青在浸渍—碳化及石墨化过程中的收缩,在 C/C 复合材料中总会存在各种裂纹和孔隙。此外, C/C 复合材料的孔隙还来源于预成型体中碳纤维织物的原有孔隙,如纤维束中的单丝与单丝、股与股之间的孔隙、纤维束搭接处的孔隙、单丝中的孔洞以及编织单元空穴中的残留孔隙等。

复合材料中的孔隙与裂纹明显降低力学性能中的强度和抗氧化性能,但对材料的抗热冲击性能和抗振性能却有积极的影响。孔隙对 C/C 复合材料强度的影响可以用下式表示:

$$\sigma_c = \sigma_0 \cdot e^{-B\rho} \quad (7-1)$$

式中 σ_0 ——无孔隙时的复合材料强度;

B ——常数;

ρ ——孔隙率。

式(7-1)也适用于陶瓷材料。

对于三种不同工艺制备的 C/C 复合材料,孔隙率对其抗弯强度的影响如图 7-19 所示。可以看出, C/C 复合材料的抗弯强度随着致密度的增加而明显增强。在抗弯试验时,由于裂纹是由受拉表面起裂,所以 C/C 复合材料内张开型孔隙的量对其弯曲强度影响更大,而孔隙总量则对其拉伸强度有较大影响。

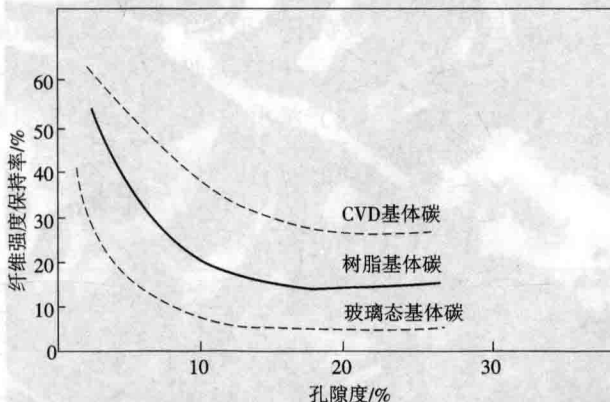


图 7-19 孔隙度对不同基体碳的 C/C 复合材料抗弯强度的影响^[3]

C/C 复合材料用作热压模具时,其抗压特性取决于层间剪切强度。图 7-20 为沥青碳

基复合材料的层间剪切强度与其密度(即孔隙率)的关系。与弯曲或拉伸强度一样,随着复合材料密度的增加,层间剪切强度增加。这是由于 C/C 复合材料制备时随着浸渍—碳化循环次数的增加(一般树脂为 4~5 次),其密度也会随之增加。经过 4 次浸渍—碳化循环后,其弯曲强度可提高 3~4 倍。

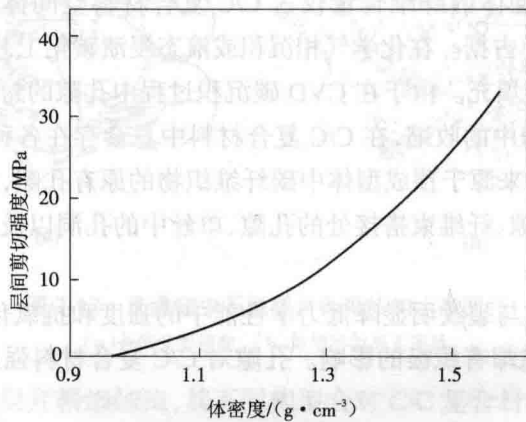


图 7-20 C/C 复合材料密度对其层间剪切强度的影响^[3]

C/C 复合材料在制备过程(尤其是液态浸渍—碳化工工艺)中,由于组元的不匹配造成膨胀和收缩,会在纤维 / 基体界面区产生裂纹或裂缝。碳在高温石墨化时的体积收缩以及在浸渍—碳化时浸渍剂的低分子或杂质原子的排除也会在基体碳中产生裂纹或裂缝。此外,沥青碳结构中的条带状结构本身就包含许多显微缝隙,如沥青碳与碳纤维形成的 TOG 结构中,在沥青碳片层间存在间(缝)隙,这些间(缝)隙在氧化烧蚀过程中会被优先氧化而扩大,从而造成沥青碳的剥蚀。图 7-21 显示 TOG 结构中的显微间隙在氧化中被扩大,并有部分被剥蚀。

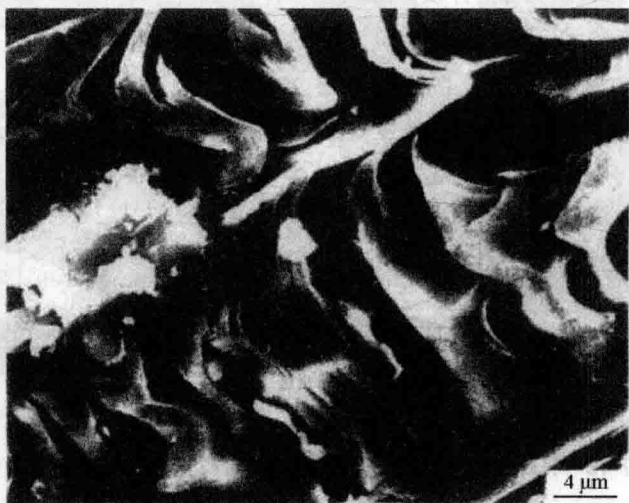


图 7-21 TOG 结构中的层片间(缝)隙对氧化烧蚀的影响^[3]

在 C/C 复合材料的热循环应用中,其孔隙或显微裂纹可以在循环热应力下起到消除热膨胀引起的热应力的作用,因而使材料有较好的抗热冲击性能。在可能引起振动的使用条件下,如飞机制动过程中,含有一定孔隙或裂缝的 C/C 复合材料刹车盘具有良好的抗振性能。因此,孔隙和裂纹的数量要根据 C/C 复合材料的使用性能要求加以控制。

7.5 碳 / 碳复合材料的性能

碳纤维本身具有质量轻、强度大、模量高、耐烧蚀、抗蠕变、导热系数大等优点,用它制成的 C/C 复合材料无疑也会保留这些优异性能。这些性能与碳纤维的类型、增强方式、制造工艺及基体碳的种类、组成、结构、性能等有密切关系,可在很大范围内波动^[4]。由于复合材料的结构复杂和生产工艺的不同,报道的数据分散性较大^[2],但可以从中得出一些一般性的结论。

7.5.1 基本物理和化学性能^[8]

C/C 复合材料具有碳的优良性能,包括耐高温、抗腐蚀、较低的热膨胀系数和较好的抗热冲击性能。碳在石墨态下只有加热到 4 000 ℃才会熔化(在压力超过 12 GPa 条件下),加热到 2 500 ℃以上才能测出其塑性变形,常压下加热到 3 000 ℃才开始升华。

碳纤维的密度在 1.6~1.75 g/cm³ 之间,而 C/C 复合材料的密度和气孔率随制造工艺的不同变化较大,一般为 1.35~1.95 g/cm³,是钢的 1/5~1/4,是铝的 1/2~2/3,是陶瓷、玻璃的 1/3~1/2。密度最高的可达 2.0 g/cm³,开口气孔率 2%~3%。树脂碳作基体的 C/C 复合材料的体积密度约为 1.5 g/cm³ 左右。

7.5.2 力学性能

C/C 复合材料的抗拉强度为 300~3 000 MPa,抗拉模量为 20~350 GPa,比强度是钢的 3 倍左右,尤其是在温度高达 1 627 ℃时仍能保持其室温时的强度,甚至有所提高,这是目前工程材料中唯一能保持这一特性的材料。在各类坯体形成的复合材料中,长丝缠绕和三向织物制品的强度最高,其次是毡 / 化学气相沉积碳的复合材料和三向正交细编的 C/C 复合材料^[4]。各种耐热结构材料的特性列于表 7-5。

表 7-5 各种耐热结构材料的特性^[4]

	最高温度 /℃	强度 /MPa	模量 /GPa	密度 /(g/cm ³)
铝合金	177	320	70	2.8
钛合金	400	620	80	4.3
T800/PmR-15	300	420	49	1.6
SF/Al	300	600	120	2.7
C/C	1 500	264	128	1.4

C/C复合材料的力学性能主要取决于碳纤维的种类、取向、含量和制备工艺等。表7-6和7-7分别为单向正交碳纤维增强C/C复合材料和典型三维正交C/C复合材料的性能。可以看出,C/C复合材料的高强、高模量特性主要来自碳纤维。碳纤维强度的利用率一般可达25%~50%。碳纤维在C/C复合材料中的取向明显影响材料的强度,单向增强复合材料强度在沿纤维方向拉伸时的强度最高,但横向性能较差,正交增强可以减少纵、横向强度的差异。一般C/C复合材料的弯曲强度介于150~1 400 MPa之间,而弯曲模量介于50~200 GPa之间,单向增强C/C复合材料弯曲强度优于三向增强,且两者均明显高于块状石墨。

表 7-6 单向、正交增强 C/C 复合材料性能^[3]

增强方式	纤维含量 /Vol%	密度 /(g/cm ³)	抗弯强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
单向	65	1.7	827	690	186
正交	55	1.6	276	—	76

表 7-7 典型三维正交增强 C/C 复合材料性能^[3]

增强方向	密度 /(g/cm ³)	拉伸强度 /MPa		拉伸模量 /GPa		压缩强度 /MPa		压缩模量 /GPa	
		25℃	1 627℃	25℃	1 627℃	25℃	1 627℃	25℃	1 627℃
Z	1.9	310	400	152	159	159	196	131	110
X-Y	1.9	103	124	62	83	117	166	69	62

低密度碳纤维和碳基体组成的C/C复合材料,在1 000℃以上高温时,其比强度优于其他所有金属基、陶瓷基、树脂基复合材料。除高温纵向拉伸强度外,C/C复合材料的剪切强度与横向拉伸强度也随温度的升高而提高,这是高温下C/C复合材料因基体碳与碳纤维之间失配而形成的裂纹闭合导致的^[3]。

C/C复合材料属于脆性材料,其断裂应变较小,仅为0.12%~3.0%。但是,其应力—应变曲线呈现出“假塑性效应”,图7-22给出了C/C复合材料的负荷—变形曲线。由于存在增强坯体,使裂纹不能进一步扩展。在卸去负荷后,可再加负荷至原来的水平^[2]。C/C复合材料的碳基体断裂应变及断裂应力通常要低于碳纤维,在制备过程中,热应力也会使碳基体产生显微开裂。碳纤维的类型、基体的预固化以及后续工序的类型等都决定了界面的结合强度。当纤维与基体的化学、机械键合形成强界面结合时,较低的断裂应变使基体中形成的裂纹扩展越过纤维与基体的界面,引起纤维的断裂,此时C/C复合材料呈屈服性断裂,其强度由基体断裂应变决定;当纤维与基体界面结合相对较弱时,复合材料受载一旦超过基体断裂应变,基体裂纹会在界面处引起基体与纤维脱黏而不会穿过纤维,此时碳纤维仍能继续承受载荷,从而呈现出非脆性断裂方式,也就是“假塑性断裂”^[3]。这种假塑性效应使C/C复合材料在使用过程中有更高的

可靠性,避免了目前宇航中常用的 ATJ-S 石墨的脆性断裂^[2],且其断裂形状也随碳纤维形态的不同而不同,3D 材料的断裂能最高达 5 000~6 000 J/m²,其韧性在 2 400 ℃时出现最大值^[4]。

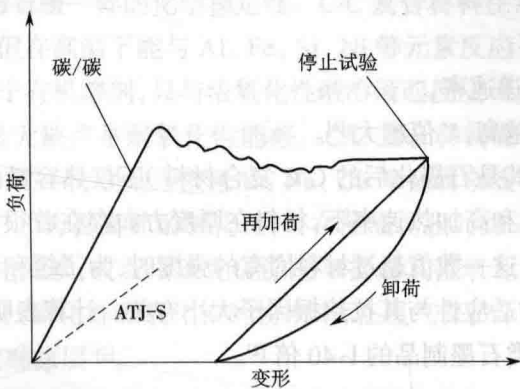


图 7-22 C/C 复合材料的负荷—变形曲线^[2]

有关航天飞机和人造关节的疲劳试验表明,C/C 复合材料重复次数在 10⁴~10⁷ 时,除面内剪切强度下降很多以外,其他强度几乎没有任何下降,说明 C/C 复合材料具有较好的疲劳特性^[4]。

7.5.3 热物理性能

碳纤维的增强作用以及材料结构中的孔隙网络,使得 C/C 复合材料,对于热应力并不敏感,不会像陶瓷材料和一般石墨那样产生突然的灾难性损毁。衡量陶瓷材料抗热振性好坏的参数是抗热应力系数:

$$R = K \cdot \sigma / (\alpha \cdot E) \tag{7-2}$$

式中 K ——热导率;
 σ ——抗拉强度;
 α ——热膨胀系数;
 E ——弹性模量。

这一公式可用作衡量 C/C 材料抗热振性的参考,如 ATJ 石墨的 R 为 270,而 3D C/C 复合材料的 R 可达 500~800^[8]。

C/C 复合材料在温度剧烈变化时具有良好的尺寸稳定性,其热膨胀系数小,仅为金属材料的 1/10~1/5,因此高温热应力小。

C/C 复合材料的导热系数比较高,室温时为 1.6~1.9 W/(cm·℃),当温度为 1 650 ℃时,则降到 0.43 W/(cm·℃),在 C/C 复合材料的加工过程中,这一性能可以进行调节。例如,控制碳沉积及加工工艺可形成具有内外密度梯度的制品。内层密度低,导热系数小;外层密度大,抗烧蚀性能好。还可以在传热方向用导热系数小的石英纤维、氧化铝纤维或氧化铝纤维代替碳纤维,使其起到隔热的作用。C/C 复合材料与其他碳材料一样,属于晶

格导热,导热系数可用 Debye 公式表示:

$$K = \frac{1}{3} \rho C_v L_a \tag{7-3}$$

式中 ρ ——密度;
 C_v ——体积热容;
 L_a ——晶格波传递速率。

显然,石墨化程度越高, K 值越大^[4]。

C/C 复合材料(尤其是石墨化后的 C/C 复合材料)不仅热容量大,而且热容量随温度的升高而增加。在高温和高加热速率下,材料在厚度方向存在着很大的热梯度,使其内部产生巨大的热应力。当这一数值超过材料固有的强度时,为了缓和此应力,材料会出现裂纹。材料对这种条件的适应性与其抗热振因子大小有关。计算表明, C/C 复合材料的抗热震因子相当大,为各类石墨制品的 1~40 倍^[2]。

7.5.4 耐烧蚀性能

C/C 复合材料暴露于高温和快速加热的环境中,由于蒸发升华和可能的热化学氧化,其部分表面可被烧蚀,但其表面的凹陷浅,可以良好地保留其外形,且烧蚀均匀而对称,这正是它被广泛用作防热材料的原因之一。碳的升华温度约为 3 700 ℃,故 C/C 复合材料的表面烧蚀温度高,在这样高的温度下,通过表面辐射除去了大量热能,使传递到内部的热量相应减少。表 7-8 所列为几种耐烧蚀材料的有效烧蚀热,显然, C/C 复合材料的有效烧蚀热比高硅氧 / 酚醛高 1~2 倍,比尼龙 / 酚醛高 2~3 倍^[4],与宇航级的石墨 ATJ-S 相近^[2]。

表 7-8 不同材料的有效烧蚀热的比较^[4]

材料	C/C 复合材料	聚苯乙烯	尼龙 / 酚醛	高硅氧 / 酚醛
有效烧蚀热 / (kcal/kg)	11 000~14 000	1 730	2 490	4 180

经高温石墨化后, C/C 复合材料的烧蚀性能更加优异,表 7-9 是 C/C 复合材料在不同驻点压力下的线烧蚀率。由表列数据可知,即使在 10 MPa 的驻点压力下,其线烧蚀率也只有 0.6~0.8 mm/s。烧蚀试验还表明,材料几乎是热化学烧蚀。但在过渡层附近,则 80% 左右的材料是因机械剥蚀而损耗。材料表面越粗糙,机械剥蚀越严重。因此,三向正交细编的 C/C 复合材料的烧蚀率较低^[2]。

表 7-9 C/C 复合材料的线烧蚀率^[2]

驻点压力 / MPa	25	75	100	168
线烧蚀率 / (cm/s)	0.10~0.15	0.40~0.45	0.70~0.80	0.90~1.10

7.5.5 化学稳定性

C/C 复合材料除含有少量的氢、氮和痕量的金属元素外,几乎 99% 以上都是由元素碳组成,因此,它具有与石墨一样的化学稳定性。C/C 复合材料在常温下不与绝大多数元素及化合物发生反应,但在高温下能与 Al、Fe、Si、Ni 等元素反应^[4]。它与一般的酸、碱、盐溶液不起反应,不溶于有机溶剂,只与浓氧化性酸溶液起反应^[8]。

C/C 复合材料的最大缺点是耐氧化性能差。C/C 复合材料常温下不与氧作用。C/C 开始氧化的温度为 400 °C (特别是当微量 K、Na、Ca 等金属杂质存在时),温度高于 600 °C 将会发生严重氧化^[8]。为提高其耐氧化性,可在浸渍树脂时加入抗氧化物质或在气相沉碳时加入其他抗氧化元素,或者用碳化硅涂层来提高其抗氧化能力,即将 C/C 复合材料制品埋在混合好的硅、碳化硅和氧化铅的粉末中,在氩气保护下加热到 1710 °C 并保持 2 h,可得到完整的碳化硅涂层^[2]。

7.5.6 其他特殊性能

C/C 复合材料作为理想的高级制动刹车材料,除热导率高、比热大、热膨胀系数小以外,摩擦磨损性能也是极其优异的。C/C 复合材料刹车材料的摩擦系数可通过调节材料的密度和热处理温度控制在 0.1~0.5 范围内^[4]。C/C 复合材料中,碳纤维的微观组织为乱层石墨结构,其摩擦系数比石墨高,因而碳纤维除作为增强体外,也提高了复合材料的摩擦性能。通过改变基体碳的石墨化程度可以获得摩擦系数适中而又有足够强度和刚度的 C/C 复合材料。图 7-23 为金属陶瓷—钢和 C/C—C/C 复合材料摩擦副的制动力矩与时间曲线比较,可以看出,C/C 复合材料摩擦制动时吸收的能量大。C/C 复合材料摩擦副的磨损率仅为金属陶瓷—钢摩擦副的 1/10~1/4。特别是 C/C 复合材料在高速、高能量条件下摩擦升温高达 1 000 °C 以上时,其摩擦性能仍然能够保持平稳,这是其他摩擦材料不可比拟的^[3]。

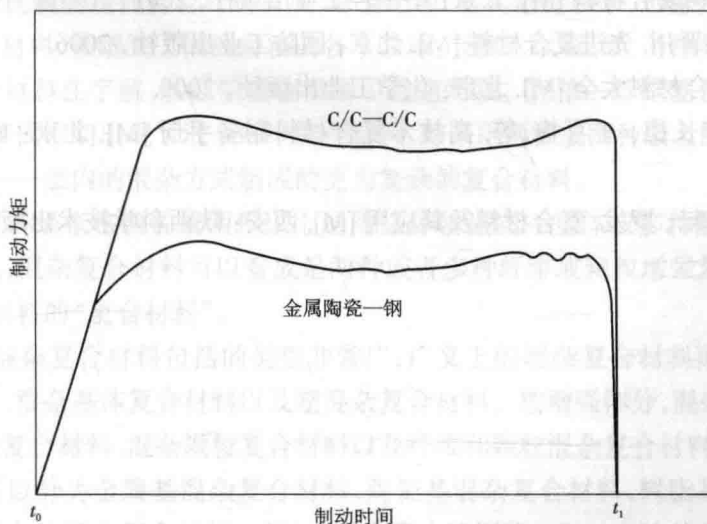


图 7-23 两种摩擦副摩擦制动曲线比较^[3]

另外,由于碳元素是构成生命的最基本元素,因此,C/C 复合材料具有很好的生物相容性。

7.6 碳 / 碳复合材料在交通运输领域的应用

利用碳纤维强化碳可以改善材料的断裂韧性。作为高温材料,C/C 复合材料在很多领域都得到了应用。从火箭、宇宙飞船、人造卫星等使用的先进材料到一般工业材料等。由于其性能优越,所以,即使是将其生产成本考虑在内,其使用价值也可以与钢铁材料竞争^[1]。

在交通运输领域轻量化大趋势下,C/C 复合材料具有巨大的发展应用空间。主要集中在:

(1) 刹车制动。C/C 复合材料优良的耐磨性和耐高温性,使其应用在飞机、高铁和汽车的刹车材料上。法国碳工业公司,1994 年开始批量生产汽车用 C/C 复合材料刹车片,并于当年使用 C/C 材料刹车片的汽车出厂。

(2) 导电耐磨连接件。C/C 复合材料具有优良的耐烧蚀性,未来有望应用于有轨电车供电系统中的导电耐磨连接件,可有效防止供电系统通电起弧黏连现象。

参考文献

- [1] 车剑飞,黄洁雯,杨娟.复合材料及其工程应用[M].北京:机械工业出版社,2006.
- [2] 王荣国,武卫莉,谷万里.复合材料概论[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999.
- [3] 陈华辉,邓海金,李明,等.现代复合材料[M].北京:中国物资出版社,1998.
- [4] 黄丽.聚合物复合材料[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [5] 胡保全,牛晋川.先进复合材料[M].北京:国防工业出版社,2006.
- [6] 沃丁柱.复合材料大全[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [7] 张玉龙,李长德,王喜梅,等.高技术复合材料制备手册[M].北京:国防工业出版社,2003.
- [8] 尹洪峰,任耘,罗发.复合材料及其应用[M].西安:陕西科学技术出版社,2003.

第8章 混杂复合材料

当单一的材料不能满足实际使用的某些要求时,人们成功地把两种以上的材料制成复合材料,以克服单一材料的缺点,还可以出现原来单一材料没有的新性能,达到材料的综合利用,以提高经济效益。当简单的复合材料再次无法满足人们的要求时,混杂复合材料便应运而生。由于玻璃纤维复合材料的模量较低,而碳纤维复合材料模量虽高,但性脆、价格又高,因此,将二者共同增强的树脂复合材料比强度、比刚度高,断裂韧性较好,且价格适中。

作为复合材料家族中的代表,混杂复合材料除了具有普通复合材料的特点外,还具有一般复合材料不可比拟的许多优点,因此,混杂复合材料(尤其是混杂纤维复合材料)一出现就受到人们的普遍重视,混杂纤维复合材料也是研究相对较多的一类混杂复合材料。

混杂复合材料研究的重要意义在于^[1]:①节约成本,通过采用便宜的玻璃纤维取代昂贵的碳纤维来降低成本;②通过对所用的纤维及其体积分量的优化选择,从而达到较宽范围的物理和力学性能可调的复合材料;③可以得到独特的单项或组合的性质,这是只用单一类型纤维所不易得到的。

8.1 混杂复合材料概述及分类

以玻璃钢为代表的现代复合材料自从20世纪40年代问世以来,迅速发展成为一个举足轻重的工业材料,渗透到了国民经济的各个领域。随后,以硼、碳、芳纶等纤维为增强材料的先进复合材料在宇航、航空领域也得到了迅速发展。在单一纤维复合材料的基础上,20世纪60年代中期出现了混杂纤维复合材料,即采用两种或两种以上的纤维通过层间、层内或层间——层内的混杂方式制成的更为复杂的复合材料。

混杂复合材料是指将两种或两种以上的增强体增强同一基体或多种基体而制成的复合材料。因此,混杂复合材料可以看成是两种或者多种纤维或颗粒增强复合材料的相互复合,即复合材料的“复合材料”。

广义上讲,混杂复合材料包括的类型非常广,广义上的混杂复合材料可以分为混杂增强体复合材料、混杂基体复合材料以及超混杂复合材料。按增强体分,混杂复合材料可以分为混杂纤维复合材料、混杂颗粒复合材料以及纤维和颗粒混杂复合材料。按基体分,混杂复合材料可以分为金属基混杂复合材料、陶瓷基混杂复合材料、树脂基混杂复合材料和多种基体复合的混杂复合材料。例如,互穿聚合物网络(IPN)方法就是一种制备聚

合物基体混杂复合材料的方法,由此制成的聚丁二烯—聚苯乙烯 IPN 体系,当聚丁二烯为分散相、聚苯乙烯为连续相时得到的耐冲击塑料,其冲击强度比同类接枝共聚物高 4 倍,比聚苯乙烯均聚物高 15 倍^[2]。

当增强体和基体都多于一种的混杂复合材料称为超混杂复合材料。超混杂复合材料是由预浸料和金属薄板交替铺层固化而成的层间混杂复合材料。例如,铝 / 芳纶—环氧层合板(aramid aluminun lanminate,简称 ARALL)^[3]是由荷兰 Delft 大学宇航工程系与 Fokker 飞机公司、荷兰国家宇航实验室(NLR)、ENKA 公司、3M 公司和 ALCOA 公司合作研制而成的超混杂复合材料,其力学性能与铝合金的比较如表 8-1 所示。

表 8-1 ARALL 与铝合金性能比较^[4]

性能	2024-T3 铝合金	ARALL
相对密度	2.8	2.45
屈服极限 $\sigma_{0.2}$ /MPa	360	500
抗拉强度 /MPa	470	700
压缩比例极限 /MPa	270	400
有钝缺口强度 /MPa	450	550

8.2 混杂复合材料的结构形式

研究表明,影响混杂纤维复合材料性能的因素很多,除了一般复合材料性能的影响因素之外,还与所用混杂纤维的类型、混杂比、混杂方式等有关,其中,增强纤维的混杂方式,也称混杂复合材料的结构形式,即多种纤维在混杂复合材料中的分布情况尤为重要。

混杂复合材料的结构形式大致可以分为以下几种(图 8-1)。

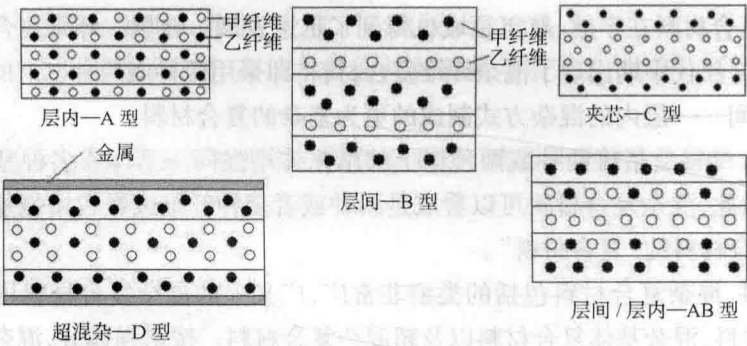


图 8-1 混杂复合材料的结构形式^[5]

- (1)层内混杂复合材料—A 型,它是由两种纤维按比例均匀分散在同一基体中构成。
- (2)层间混杂复合材料—B 型,由两种不同的单纤维复合材料单层以不同比例方式

交替铺设构成。

(3) 夹芯结构—C 型, 由一种单纤维复合材料芯层 (core) 和另一种单纤维复合材料表层 (shell) 组成。

(4) 层间 / 层内混杂复合材料—AB 型。

(5) 超混杂复合材料—D 型。

(6) 由金属材料、各种单一复合材料 (包括蜂窝夹芯或泡沫塑料夹芯等) 组成。如前面提到的 ARALL 材料。

另一种超混杂复合材料是混杂复合夹层结构, 分为单纤维复合材料面板与不同形式的蜂窝夹芯复合、混杂复合材料面板与不同形式的夹芯复合和不同内外混杂面板与不同夹芯复合。蜂窝夹芯形状如图 8-2 所示。

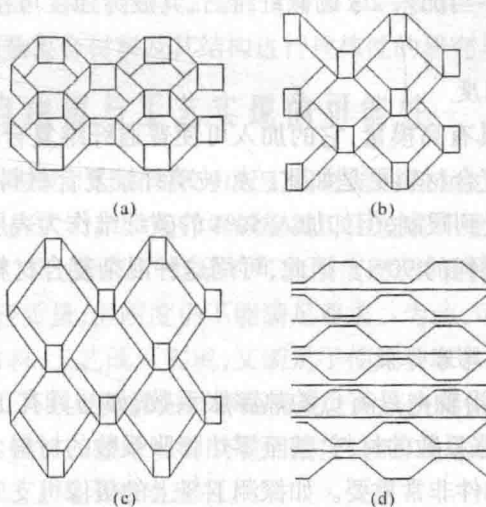


图 8-2 蜂窝夹芯形式^[4]

(a) 六角形 (b) 斜方形 (c) 菱形 (d) 加强六角形

8.3 混杂复合材料的特性

混杂复合材料最大的特点是多种材料性能的兼容性, 可以最大限度地针对不同的应用条件和要求, 进行复合材料结构设计, 充分发挥混杂增强体和基体的性能, 获得具有更好的综合性能及更高性价比的复合材料, 甚至包括同时兼有相反性能的复合材料, 如导电和绝热, 强度优于钢, 而弹性优于橡胶等的性能。

混杂复合材料的特性主要有以下几方面^[5-7]。

8.3.1 改善复合材料的性能

通过两种或多种增强体、两种或多种基体混杂复合, 依据组分、含量、复合结构类型的不同, 可得到不同的混杂复合材料, 以提高或改善复合材料的某些性能。

1. 提高复合材料的强度和韧性

碳纤维复合材料的冲击强度低,在冲击载荷下,呈明显的脆性破坏形式。如在该复合材料中,用 15% 的玻璃纤维与碳纤维混杂,其冲击韧性可以得到改善,冲击强度可提高 2~3 倍。同时,加入玻璃纤维后,由于混杂效应,混杂复合材料的破坏应变可以提高 40%。同时,纤维混杂也可使拉伸强度及剪切强度都相应提高。

2. 提高复合材料的疲劳强度

相对于普通纤维复合材料,混杂纤维复合材料的疲劳强度大为提高。在某些特定纤维含量及混杂形式下,混杂纤维复合材料的疲劳强度可高于构成它的普通纤维复合材料中的最高者。例如,玻璃纤维复合材料的疲劳强度为非线性递减,由于碳纤维具有较高的模量和损伤容限,若引入 50% 的碳纤维,混杂复合材料的疲劳强度将转变为线性递减,其循环应力会有较大提高。当加入 2/3 的碳纤维后,其疲劳强度可接近单一碳纤维复合材料的水平。

3. 增大复合材料的刚度

高级增强纤维一般具有高模量,它的加入可使普通纤维复合材料的刚度大大提高,尤其是夹芯结构的混杂复合材料更是如此。如玻璃纤维复合材料的模量一般较低,在一些主承力构件上的应用受到限制,但如加入 50% 的碳纤维作为表层,复合成夹芯形式,其模量可达到碳纤维复合材料的 90%。因此,可用这种混杂复合材料制造易失稳破坏的大型薄板或薄壳。

4. 改善复合材料的热膨胀性能

碳纤维、芳纶纤维等沿轴向具有负的热膨胀系数,如与具有正热膨胀系数的纤维混杂,便可以得到预定热膨胀系数的材料,甚至零热膨胀系数的材料。这种材料对制造一些飞机、卫星、高精密设备构件非常重要。如探测卫星上的摄像机支架系统就是由零膨胀系数的混杂复合材料制成的。它可使焦距不受太空温度剧烈交变的影响,保证精度。

5. 提高材料的破坏应变

碳纤维复合材料具有较低的破坏应变,引入玻璃纤维后,由于混杂效应,复合材料的破坏应变可以提高 40%。

6. 提高材料的耐磨性

颗粒增强复合材料可以显著提高材料的耐磨性,将颗粒混杂制成颗粒混杂复合材料后,将进一步提升复合材料的耐磨性。例如, SiC 和 Gr 颗粒混杂增强 Al 基复合材料的摩擦系数和磨损率均较单一 SiC 增强和 Gr 增强复合材料低。

7. 改善其他性能

混杂复合材料亦可以改善材料的其他性能(如导电性、耐老化性、耐腐蚀性)。例如,玻璃纤维复合材料虽然属于绝缘材料,但有产生静电而带电的性质,因而不能用来制造电子设备的外壳。碳纤维是导电、非磁性材料,将两种纤维混杂后可得到除电和防止带电的特性。另外,玻璃纤维复合材料具有电波透过性,碳纤维的导电性可能反射波,两者混杂可用于制造电视天线,以解决电子设备的电波障碍及无线电工作室的电磁屏蔽。又如,

芳纶纤维的耐老化性很差,如果加入耐老化性能好的碳纤维,就可使复合材料的耐老化性能大大提高。

8.3.2 结构设计和材料设计的统一性

与普通复合材料相比,混杂复合材料更突出了材料与结构的统一性,即结构设计的本身包含着材料的设计。混杂复合材料可以根据使用性能的要求,通过不同类型的增强体、不同的增强体相对含量、不同的混杂方式进行设计。

充分认识与研究材料科学的规律,不仅可以解决结构设计与材料设计的统一性,还能进一步揭示材料科学的理论,促进与完善复合材料功能化的发展趋势。如航空航天飞行器 and 先进的远程导弹往往需要材料与结构同时具有承力、抗烧蚀、抗粒子云、抗激光、抗核能、吸波、隔热等性能。对材料与结构的这种要求一般单一的材料是不可能满足的,这就迫使人们必须对混杂复合材料及其结构进行规律性的研究与开发。

8.3.3 扩大构件自由度与工艺实现的可能性

普通复合材料构件的设计自由度较一般工程材料的自由度大,而混杂复合材料构件的设计自由度又可进一步扩大。如直升机的旋翼可用玻璃纤维复合材料设计与制造,但由于结构与刚度的因素,当达到“C”型梁的可能刚度时,其质量就会增加并出现共振现象,若改变梁结构可减轻质量,但刚度仍不能满足要求。为此,可在后缘位置采用碳纤维和玻璃纤维混杂复合材料,工艺既可实现,又满足了使用要求。又如,高速飞机的机翼由玻璃纤维复合材料制造,其刚度除翼尖外都可满足。为解决翼尖刚度不足的问题,可以利用混杂复合材料在翼尖处加入碳纤维可以增加刚度,较容易达到设计要求。这种混杂复合材料结构的设计在工艺上是不难实现的。

8.3.4 降低材料成本

高性能增强材料,如碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维等,它们的模量比普通玻璃纤维高出一个数量级,但价格却比玻璃纤维高数十倍至数百倍,故用这些纤维制备的复合材料价格十分昂贵,况且其综合性能并不理想,而将少量的高级增强纤维以合理的方式加入到一般纤维复合材料中,则可能得到综合性能好的混杂复合材料,同时,成本也大大降低。如英国快艇的船壳是由玻璃纤维复合材料制造的。为弥补其刚度的不足,在玻璃纤维复合材料的两边以芳纶纤维取代部分玻璃纤维,制造成夹芯结构船壳。其结果是提高了刚度,减轻了质量,航行速度提高 20%,燃料节约 33%。同时,由于使用了部分芳纶纤维而提高的造价两年之内可以收回。又如直升机的金属旋翼桨叶改用混杂复合材料,可以取消桨毂的水平铰和垂直铰,使旋翼和桨毂成为刚性连接,从而使桨毂的结构大大简化,零件的数量由原来 400 种减少到 100 余种。结构改变后,质量减轻 40%,简化了生产工艺,减少了生产设备,缩短了制造周期,大大降低了成本。另外,复合材料浆液与金属浆液结构比可以有效地提高寿命,由一般金属的几百小时、几千小时提高到上万小时。

8.4 混杂效应

混杂复合材料的力学性能同原来两种单一纤维复合材料的性能有关,有些性能在一定条件下符合混合定律,而有些性能与混合定律相比会出现正的(偏高)或负的(偏低)偏差。这种现象由日本学者林毅于 1972 年首先发现,即混杂复合材料的应力—应变曲线的直线部分所对应的最大应变,已超过混杂复合材料中具有低延伸率的纤维的破坏应变。这一不易理解的现象,于 1974 年又被 Bunsell 等所发现,后人称之为“混杂效应”。

混杂复合材料可能在强度、模量、疲劳特性、断裂功和断裂应变等力学性能上具有正的混杂效应,而在其他物理、化学性能上具有负的混杂效应。无论是正的还是负的混杂效应,都可以为实际材料的设计所用。

8.4.1 混杂效应的表现形式

1. 断裂应变的混杂效应

图 8-3 为碳—玻璃 / 环氧单向 C 型混杂复合材料的应力—应变曲线。碳纤维复合材料层断裂应变较低,为 ϵ_c ,玻璃纤维复合材料层断裂应变较高,为 $\epsilon_{Hy} \approx 2.5\epsilon_c$ 。实验表明,C 型混杂复合材料的起始断裂应变不在 ϵ_c 处而在 ϵ_{Hh} 处,且 $\epsilon_{Hh} \approx 1.4\epsilon_c$ 。从图中曲线可以看出,其破坏不在 A 处而在 B 处,OB 段仍然满足下式^[4]:

$$\epsilon_{Hy} = E_c c_c + E_g c_g + E_m c_m$$

(8-1)

式中 c_c, c_g, c_m ——碳纤维、玻璃纤维和环氧的体积含量;
 E_c, E_g, E_m ——碳纤维、玻璃纤维和环氧的弹性模量;
 ϵ_{Hy} ——混杂复合材料的弹性模量。

这种混杂复合材料的断裂应变比单一碳纤维复合材料的断裂应变增加约 40%。

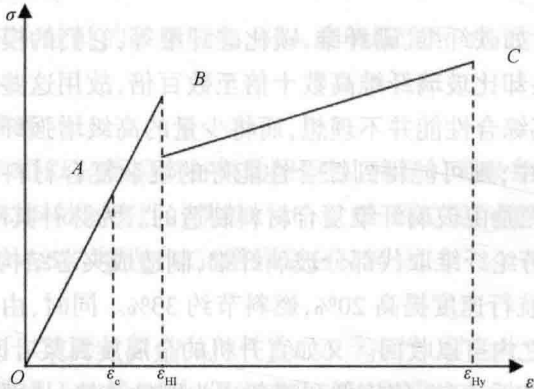


图 8-3 单向 C 型碳—玻璃 / 环氧混杂复合材料应力—应变关系^[4]

2. 拉伸强度的混杂效应

B 型单向碳—玻璃 / 环氧混杂复合材料的拉伸强度 σ_{Hh} 可计算如下^[4]:

$$\sigma_{Ht} = (1 - c_m) \varepsilon_c (E_c c_c + E_g c_g) \quad (8-2)$$

计算发现,实验值高于计算值,超过量与纤维相对体积含量有关,最多可达43%,此值在碳纤维临界含量附近。由于断裂应变有约40%的正混杂效应,上式中的 ε_c 应取为 ε_{Ht} ,这样对拉伸强度混杂效应的解释与断裂应变的混杂效应就统一了。实验还发现弯曲强度也有正的混杂效应。

3. 断裂功的混杂效应

断裂功的混合^[4]为

$$W_H = W_a c_a + W_b c_b \quad (8-3)$$

式中 W_H ——混杂复合材料的断裂功;

W_a, W_b ——单一 a 和 b 纤维复合材料的断裂功;

c_a, c_b ——a 和 b 单一复合材料在混杂复合材料中的体积含量。

将 A、B、C 三种类型的混杂复合材料进行冲击试验,测定断裂功,发现在大多数铺层形式和通常的纤维相对含量情况下,都出现负的混杂效应,只有少数情况下出现正的混杂效应。

4. 疲劳强度的混杂效应

在一般情况下,单向混杂纤维复合材料的疲劳强度与混合律的计算值接近。如在给定应力比下循环至 N 次时,玻璃纤维复合材料的最大破坏应力为 S_g ,碳纤维复合材料的最大破坏应力为 S_c ,它们的体积含量分别为 c_g 和 c_c ,则碳—玻璃混杂纤维复合材料,在同一应力和同样的循环次数下的最大破坏应力^[4]为

$$S_H = S_c c_c + S_g c_g \quad (8-4)$$

经研究发现,只有在 CF:GF 为 3:1 时,单向纤维混杂复合材料才有正的混杂效应,且混杂复合材料的 $S-N$ 曲线位于所含单一复合材料中 $S-N$ 曲线位置较高者之上。同时,还发现,对于准各向同性混杂复合材料(例如,碳纤维以 1:1 在 0° 和 90° 方向铺设, $\pm 45^\circ$ 方向铺设玻璃纤维),在碳—玻璃比为 3:1 时也具有正的混杂效应,其中 $S-N$ 曲线在单一碳纤维复合材料的 $S-N$ 曲线之上。

8.4.2 混杂效应的产生原因

混杂效应有不同表现形式,其产生的原因也不同。对此,目前还没有统一的理论解释。下面介绍几种不同的观点^[4]。

1. 拉伸破坏的混杂效应理论

1) 裂纹扩展理论

此理论认为,碳纤维复合材料的拉伸破坏是突然发生的,它伴有裂纹沿界面迅速扩展的现象,而玻璃纤维复合材料的裂纹扩展易受纤维阻碍而停止,破坏不是突发性的。在高玻璃—碳比的混杂复合材料中,玻璃纤维对裂纹的抑制作用使裂纹的扩展有个渐变的过程。

2) 纤维束理论

此理论认为,最弱的碳纤维和纤维束在正常碳纤维断裂应变下先断裂,但它们在混杂复合材料中与玻璃纤维密切接触且被包围,虽然首先被拉断的碳纤维已不连续,但沿纤维端口一定距离之外纤维还可以继续承载,并对整个复合材料作贡献,这时,碳纤维显示出更大的断裂应变。研究表明,碳纤维强度符合韦伯(Weibull)分布,因此,剩余的碳纤维应更强些。对用纤维束理论和混合律分别预测的混杂复合材料的强度进行比较,发现纤维束理论预测的结果较低,但与实验结果较接近。

2. 断裂应变的混杂效应理论

脆性纤维断裂应变的混杂效应可用韧性纤维增强脆性基体复合材料的断裂应变增大的现象来解释。Kelly认为,在假定复合材料界面上存在滑动摩擦的情况下,单一纤维增强脆性基体复合材料的断裂应变^[4]可以表示为

$$\varepsilon_d = \frac{4}{\pi} \frac{2\tau W_m}{E_f E_m (1+a) a r_f} \quad (8-5)$$

式中 ε_d ——复合材料的断裂应变;

τ ——界面剪切强度;

W_m ——基体断裂功;

E_f, E_m ——纤维和基体的弹性模量;

r_f ——纤维半径;

$$a = \frac{E_m c_m}{E_f c_f}, \frac{4}{\pi} \approx 1。$$

对于混杂复合材料,可以把脆性纤维连同树脂基体看作单一纤维复合材料的基体,而把韧性纤维看作单一纤维复合材料的纤维,这样上式就可推广到混杂复合材料中。Aveston考虑混杂复合材料中的裂纹是在脆性纤维复合材料中扩展的事实后,将上式修正^[4]为

$$\varepsilon_d = 3 \frac{2\tau W_m}{E_f E_m (1+a) a r_f} \quad (8-6)$$

上式中引入了修正系数3。这是由于考虑到固定载荷下,裂纹是在纤维和基体发生分离时开始扩展,此时应力做功,裂纹两边基体释放弹性应变能,纤维在基体中的滑动,克服摩擦力做功等综合效果,应力做更多的功,使断裂应变增大。引入修正系数3后,计算值能很好地与实验值相吻合。

3. 固化残余热应变的解释

当混杂复合材料经加热固化冷却至室温时,且低断裂应变的纤维具有低热膨胀系数,而高断裂应变的纤维具有高热膨胀系数时,前者受压应力而产生压应变。当这种混杂复合材料受到沿纤维方向的拉应力时,脆性纤维内受压变为受拉,其残余热应变对应于混杂复合材料断裂应变的混杂效应。但是计算的残余应变值只占断裂应变混杂效应实测值的很少一部分,故残余热应变无法圆满解释此混杂效应。例如,碳—芳纶/环氧混杂

复合材料在 $-20 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内实测残余热应变 $\alpha_{\text{Hy}} = -3.6 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 而碳/环氧树脂复合材料在 $10 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内残余热应变 $\alpha_c = 0.018 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。若按固化残余热应解释, 此混杂复合材料应有负的混杂效应, 但实际上其断裂应变比碳纤维/环氧增加了约 32%, 说明断裂应变的混杂效应主要不是固化残余热应变引起的。

目前对混杂效应尚未有统一的理论解释, 上述各种理论都只是从某一个方面作出的解释, 无法统一起来。可以肯定的是纤维的物理、力学性能, 组分的相对含量, 界面和铺设方式等都是影响混杂效应的因素。

8.4.3 影响混杂效应的因素

1. 组分材料结构与性能的影响

与单一纤维复合材料相比, 混杂复合材料增加了第三组分。由于两种纤维的结构、性能、表面状态不同, 必然带来它们的不协调。由于两种纤维特性的不同引起的混杂效应, 是因为一些作用因素引起两种纤维的不同反应所造成的。可以认为, 纤维的物理性能、力学行为、表面状态等均能引起混杂效应。树脂基体是混杂复合材料的又一重要组分, 它与混杂效应的关系目前还没有确切的认识。一般认为, 为了协调两种纤维的力学行为而选用中等模量的树脂基体。其实复合材料的很多性能与树脂基体的性能有关, 而有些性能又是由基体的性能决定的。由于树脂基体的结构不同, 必然引起不同的界面效应。裂纹在树脂基体中的行为, 树脂基体固化形成的不同残余应力, 基体的韧性会明显影响混杂复合材料中裂纹的传播方式, 因而混杂复合材料的破坏模式也将不同, 这必然对混杂效应产生影响。

2. 混杂结构因素的影响

通过研究几种典型的混杂结构的力学行为发现, 纤维混杂比、纤维相对分散度和复合材料的界面状态等结构因素对混杂效应的影响是不同的。研究发现, 混杂复合材料的断裂应变值取决于两种纤维的位置分布, 可用混杂复合材料的两个基本结构参数(即混杂比(hybrid ratio)和分散度(the state of dispersion)表示。混杂比是指两种纤维的体积分数之比; 分散度是指混杂复合材料的最小重复单元厚度 l_f 的倒数。

3. 界面状态的影响

复合材料的力学行为主要依赖于三个因素——纤维、基体与界面。如界面黏合情况好, 可以提高纤维比的临界值并降低分散度的临界值, 这必然反映到混杂结构因素与混杂效应的关系上。

8.4.4 混杂效应系数

1. 混杂效应系数定义

研究者提出用混杂效应系数 R 来度量, 不同的结构参数或受力状态 R 不同。根据混杂效应的定义, R 可表示为:

$$R = (M_t - M_{mr}) / M_{mr} \tag{8-7}$$

式中 M_t ——混杂纤维复合材料某性能的试验值；

M_{mr} ——相应某性能按混合定律计算的值。

2. 混杂效应系数估算

以 CF/GF 混杂复合材料为例,分散系数 φ 可用下式表示:

$$\varphi = \frac{\frac{h_{Hy}}{m}}{\frac{h_g}{m_g} \cdot n_g + \frac{h_c}{m_c} \cdot n_c} \tag{8-8}$$

式中 h_{Hy} ——混杂复合材料板厚度；

m ——混杂复合材料板的铺层数；

h_g ——混杂复合材料板中 GFRP 的厚度；

m_g ——混杂复合材料板中 GFRP 的铺层数；

h_c ——混杂复合材料板中 CFRP 的厚度；

m_c ——混杂复合材料板中 CFRP 的铺层数；

n_g ——混杂复合材料中所包含的最小重复单元结构中的玻璃纤维层数；

n_c ——混杂复合材料中所包含的最小重复单元结构中的碳纤维层数。

由式(8-8)可以看出, φ 值综合地反映了铺层方法、分散度中最小重复单元以及界面数的概念。 φ 值越高,表示纤维分散越均匀。 φ 值的变化与混杂复合材料中纤维分散度程度是一致的。不难看出, φ 值与混杂效应有着密切的关系。考虑到 R_c 的含义,可用 φ 值、铺层参数(K)及碳纤维相对含量(V_{cf})的关系来表示 R_c ,方程式如下:

$$R_c = K^2 \cdot \varphi \cdot (1 - V_{cf}) \tag{8-9}$$

式中 φ ——混杂分散系数；

V_{cf} ——碳纤维相对含量；

K ——混杂结构参数(层间混杂 $K = 1$,夹芯混杂 $K = 2$)。

但上述 φ 及 R_c 值是针对层板混杂复合材料得出的,对于单向混杂纤维、短纤维混杂以及编织混杂纤维就不再适用,因此,具有一定的局限性。

8.5 混杂复合材料的设计

材料的设计是材料应用的基础,对复合材料来说,包括材料设计和结构设计两个方面。一般来说材料设计和结构设计是紧密联系在一起的,材料设计一般是结构设计的一部分,而结构设计则是材料设计的延续。混杂复合材料设计还存在着混杂效应,因此,增加了设计自由度。

材料设计是指根据使用要求选择几种原材料,并通过一定的工艺,将这些材料复合

制成具有所要求的物理化学和力学性能的材料的过程。

复合材料(尤其是混杂复合材料)是一种可设计性很强的材料。它除了原材料上有广阔的选择余地以外,即使在原材料被选定的情况下,也可以通过调整铺层的角度、纤维含量、纤维混杂化以及分散度等设计出性能不同的混杂材料来。

不同的使用条件对混杂复合材料的性能(如刚度、强度韧性、抗冲击、耐疲劳等)要求不同,一般来说,很难满足所有的要求,因此,在材料设计时只能考虑主要需要满足的性能要求,并尽可能兼顾其他性能要求,合理地选择基体和增强体材料以及混杂和复合工艺。

对于结构混杂复合材料来说,需要具备以下条件^[6,7]:①力学性能优良;②性能数据分散性小,可靠性好;③成型工艺简单、方便;④加工性好;⑤经济性合理。

结构混杂复合材料的设计一般采用复合材料的设计方法,如按刚度要求设计和按强度要求设计。

参考文献

- [1] 黄丽,陈晓红,宋怀河.聚合物复合材料[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] AN J H, FERNANDEZ A M, SPERLING L H. Development of multiphase morphology in poly(cross-butadiene)-inter-poly(cross-styrene) interpenetrating polymer networks [J]. *Macromolecules*, 1987(20): 191-193.
- [3] 苏波,唐明章. ARALL——一种新型的超混杂复合材料[M]. *化工新型材料*, 1987, 1 (7): 20-23.
- [4] 沈观林,胡更开. 复合材料力学[M]. 北京:清华大学出版社,2006.
- [5] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1995.
- [6] 宋焕成,张佐光. 混杂纤维复合材料[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1989.
- [7] 王荣国,武卫莉,谷万里. 复合材料概论[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999.

第9章 纺织复合材料

纺织复合材料是现代纺织工业技术与先进复合材料技术结合的产物,也是高技术领域中一种新型的先进复合材料,在现代工程技术各个领域显示了独特的优势^[1]。长期以来,大家公认采用纺织结构来增强复合材料是一种非常有效且被人关注的增强形式。因此,人们越来越重视纺织结构复合材料的发展与性能的改进,并注意发展结构材料的性能、复合材料的结构与复合材料性能三者之间的关系,特别注意发展三维纺织结构及其与复合材料性能之间的关系^[6]。纺织复合材料既可以是柔性的,也可以是刚性的。柔性复合材料常见的有涂层织物、轮胎等,刚性的有玻璃钢制品等。目前,纺织结构复合材料主要应用于航空航天领域、建筑领域、交通运输、体育领域等。本章将就纺织复合材料的发展历史与定义、分类与特点、制备方法和应用作简单的介绍。

9.1 纺织复合材料的发展

9.1.1 纺织复合材料的发展历史

纺织结构复合材料的出现是近代材料科学发展的重大进步之一。纺织结构复合材料可以追溯到中国古代用编成排的秫秸混合黏土做成的墙体,这是纺织结构复合材料在建筑领域的最早应用。另一个例子就是用铜丝编织成的陶瓷基容器。据考证,早在中国明朝(14—15世纪)就可精制此类景泰蓝^[7],可见,人类很早就熟知纺织结构复合材料的优点。因而,纺织结构复合材料的出现和发展是一个悠久的历史过程。20世纪20年代,波音公司就已经使用纺织结构来增强飞机的机翼;50年代,美国通用电器公司也选择纺织结构作为C/C复合材料鼻锥的增强形式。70年代初,在缠绕工艺的影响下,二维编织工艺被引入复合材料领域。随着复合材料的发展,二维编织工艺也得到了迅速的发展,并为制造复杂形状复合材料开辟了一条成功之路。80年代,通过纺织界与复合材料界的合作,编织技术由二维发展到三维,从而为制造高性能复合材料提供了新的途径。三维编织结构复合材料,由于其增强骨架为三维整体结构,大大提高了其厚度方向的强度和抗冲击损伤性能,因而备受重视并获得迅速发展。由此可见,现代纺织结构复合材料是在常规复合材料高度发展和广泛应用于各工业领域的基础上产生和发展起来的,通过吸收纺织学科各类织造技术,形成了机织、针织、编织、非织造等类别的纺织结构复合材料。

9.1.2 纺织复合材料的定义

纺织复合材料是以短纤维、长丝、纱线以及各种织物作为纤维增强材料与各种基体复合而成的,因此,纺织复合材料又称为纤维增强复合材料。

纺织复合材料中的一个重要部分是纤维或纤维制品,又称为纺织结构预制件。广义上包括:纤维束、纱线、机织物、针织物、编织物及非织造布等。对于分散的纤维而言,材料没有连续性,精确地控制纤维取向是困难的,纤维预制件的结构完整性主要来自于纤维间的摩擦;连续长丝系统具有高的纤维连续性和线性度,因此,有高的性能转化率,非常适用于长丝缠绕结构,其缺陷是层间性能差。适用于复合材料的织物结构有机织物、针织物、编织物和非织造布。由于纤维束和纱线并不是纺织所特有的,因此,一般只将机织物、针织物、编织物及非织造布等作为应用于复合材料的纺织品^[8]。目前,用于复合材料的织物结构多数为机织物,这是因为机织物具有良好的结构可设计性,在经向和纬向具有良好的稳定性及较大的平面覆盖系数。

纺织复合材料的另一重要组成部分是基体。基体材料包括树脂、陶瓷、金属和碳—碳基体等,应用最广泛的是树脂基。树脂的作用是为预制件提供支撑,并将纤维固定在特定的位置和已设定好的方向上,以便使复合材料形成统一的有机整体。只有纤维和基体两者有机地匹配协调,才能充分发挥整体作用和各自的性能。目前,常用作基体树脂包括热塑性和热固性树脂。热固性树脂用得最多的是聚酯和环氧树脂。由于基体的类型繁多,在选择基体材料时,必须考虑固化收缩率。例如,环氧类、聚酯类和酚醛类树脂的收缩率分别在1%~2%、4%~6%和8%~10%范围内^[9]。收缩率越大意味着固化后产生的缩孔和微裂纹就越多,这显然对纺织结构复合材料的力学性能非常不利^[10]。近年来,材料科学研究致力于减小基体的收缩率。通常的做法是在热固性树脂中填入热塑性大分子,这样既能改善聚集状态又能提高结构材料的韧性^[11]。

将纺织增强结构体和基体材料固化就制成纺织复合材料^[9]。资料表明^[6],两组分固化后,组分之间受4种力的相互作用而固结成整体:①两组分本身的内聚力;②纤维表面的微孔隙被基体大分子渗透扩散而“钉扎”所产生的机械作用力;③包括氢键和范德华力在内的吸附力;④基体的化学基团与纤维表面化学基团起化学反应所形成的化学键力。

9.2 纺织复合材料的分类与特点

9.2.1 纺织复合材料的分类^[5]

纺织科学主要包括纺纱和织造两个过程,纺纱是将纤维纺成纱线的过程,织造(weave,有人称为编织)是将纱线织成织物的过程。从工艺上可以将织造分为三类:机织、针织和编织;从纤维结构上也可分为三类:线性、平面(二维)和三维。下面将按照织造工艺的分类方法进行介绍。

1. 机织工艺

机织(woven)是两组纱线分别沿着 0° 和 90° 延伸,并且互相交织在一起形成织物的过程。在织物内与边缘平行的 0° (或平行于织机机深方向)排列的纱线称为经纱(线),与边缘垂直成 90° (或垂直于织机机深方向)排列的纱线称为纬纱(线),经纱和纬纱在织物中互相沉浮,进行交织以形成织物(图9-1)^[1]。

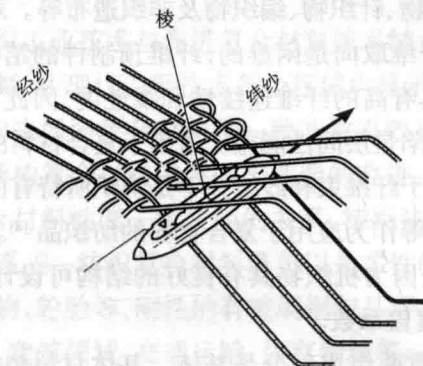


图9-1 机织工艺原理图^[5]

机织物是应用于纺织结构复合材料中最常见的纺织品,它既有平面二轴向结构,也有平面多轴向结构,还有空间三维结构^[8]。

1) 平面机织物

(1) 平面二轴向机织物。

根据织物组织结构,平面二轴向机织物可以分为以下几种。①平纹织物,它是机织物中最简单的组织,经纬纱交织次数最多。当经纬纱号数、密度相同时,可织成经纬向各向同性的增强结构。②斜纹织物,它较平纹织物有更好的变形能力。③缎纹织物,经纬向有较长的浮长线,纱线交织次数少,屈曲次数少,便于基体浸渍。④单向布,指在一个方向有大量粗股纱通过,而在另一方向只有较少的细股纱通过。这种设计可根据经纬纱的号数、经纬向密度的差异满足不同方向的增强要求^[12]。

(2) 平面多轴向机织物。

平面三向织物是最常见的平面多轴向增强结构,其基本结构为三组纱线两两交织呈 60° 。该结构相对稳定,各向力学性能基本一致。在其他条件相同的情况下,其撕裂强度是平面二轴向织物的四倍,且由于三纱线系统是封闭交叉组织,具有良好的平面抗剪切能力^[13]。但该织物的织造较为复杂,生产效率低。

2) 三维机织物

三维机织物是一种建立在平面机织物结构叠加的基础上,通过在厚度方向引入接结纱而一次成型的三维纤维集合体。根据接结纱取向的不同,三维机织物可分为角联结和正交接结;根据接结深度的不同,又可以分为分层接结和贯穿接结几种不同接结组织^[14]。机织织物在平面内的特性优于无纬布,其在单层内双向增强提高了抗冲击性。由于机织操作简单且费用低,所以其应用前景乐观。但是机织织物的缺点是层合的贴合性受限,面

内剪切强度低,此外,纱线的弯曲还降低了纤维张力传递的效率。

2. 针织工艺

针织(knit)是纱线沿 0° 或 90° 采用成圈的方法交织在一起形成织物的过程,其原理如图 9-2 所示^[5]。

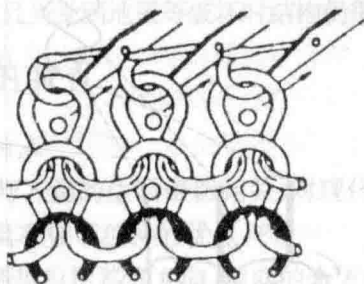


图 9-2 针织工艺原理图^[5]

针织物的最大特点是存在相互串套的线圈,与机织物相比,针织物加工的工艺流程短、产量高、成本低。由于线圈相互串套,因而针织物复合材料抗冲击性好,具有很高的弹性,适于复杂结构的成型。针织物包括经编和纬编,它既可以是平面针织物,也可以是多层多轴向针织物^[8]。

1) 平面针织物

平面针织物包括平面经编和平面纬编织物,纱线沿 0° 方向的针织称为经向针织,也称为经编;沿 90° 方向的针织称为纬向针织,也称为纬编。平面针织物在各个方向上具有较大的伸缩性,适合于拉伸大的模压成型复合材料。由于针织物易变形、尺寸稳定性差,这类复合材料往往刚性不够。于是,人们根据需要通过加入不参加织造的增强纱线或纤维实现针织结构的稳定。由于增强纱线不参加织造,处于伸直状态,力学性能充分发挥,且提高了刚度,织物尺寸稳定性提高。若在一个方向加入增强纤维,则可得到在该方向较稳定的针织物;若在经纬向均加入增强纤维,则可得到尺寸稳定的针织物。

2) 多层多轴向针织物

多轴向经编针织物是一种典型的复合材料增强结构,多层多轴向针织物是根据材料实际应用中的受力情况,在经向、纬向、斜向铺设伸直的强度较高的增强纤维(衬经、衬纬及斜向衬纬),再利用成圈纱线,采用经编结构将这些纱层缝合,确保纱线不会发生滑移^[15]。

尽管多轴向缝编织物复合材料已有一定的应用,如在高速赛艇中多轴向缝编织物复合材料已经取代了机织物复合材料,但由于针织物复合材料中纤维体积含量较低及呈线圈结构,加之针刺过程中纤维的损伤,使针织物复合材料的强度和模量明显偏低,其应用比机织物和编织物少,并且大多数针织机只能加工薄型预型件,专业加工设备尚处于开发阶段,相应力学性能的研究也不够深入。

3. 编织工艺

编织(braid)是一组纱线沿 0° 方向延伸,并且所有的纱线都偏移一个适当的角度,然

后互相交织在一起形成织物的过程(图 9-3)。

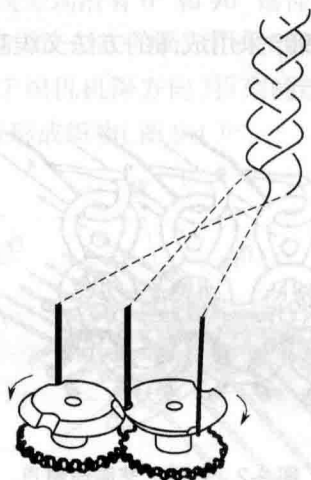


图 9-3 编织工艺原理图^[6]

编织的种类很多,按编织形状分为圆形编织和方形编织;按编织物厚度分为二维编织和三维编织^[6]。

1) 二维编织物

二维编织是指编织物的厚度不大于编织纱直径三倍的编织方法,一般用于生产鞋带和衣服上的绳、带等,但也可用于加工异型薄壳预型件。二维编织物中,编织纱可分为两组,一组在轨道盘上沿一个方向运动,另一组则沿着相反方向运动,这样纱线相互交织,并与织物成型方向成 $\pm\theta$ 角。

2) 三维编织物

三维编织物是指编织物厚度至少超过编织纱直径的三倍,并且在厚度方向有纱线或纤维束相互交织的编织方法。它是最早应用于生产复合材料三维预型件的工艺,早在 20 世纪 70 年代,三维编织 C/C 复合材料就用作火箭发动机部件,可以减重 30%~50%^[17]。三维编织方法有多种,如二步法、四步法、多步法、多层角锁编织等,但常用的是二步法和四步法。

(1) 四步法编织物。

四步法,又称纵横步进编织法,由于一个编织循环包括四个机器运动,故得此名。四步法中,编织纱沿织物成型方向排列,在编织过程中每根编织纱按一定的规律同时运动,从而相互交织形成一个不分层的三维整体结构。

(2) 二步法编织物。

二步法编织的历史较短,它由 Popper 于 1987 年首先提出。在二步法编织中,纱线系统有轴向纱和编织纱两种。轴向纱的排列决定了编织物的截面形状,它构成纱线的主体部分;编织纱位于主体纱的周围。在编织过程中,编织纱按一定的规律在轴向纱之间运动,这样不仅它们之间相互交织,而且也将轴向纱捆绑成一个整体^[18]。

除以上几种方法织造的纺织品外,还有一种较为先进的纺织品,即非织造布。非织造技

术是一种有别于传统纺织技术的新型纤维材料制造技术。几乎所有的已知纤维,包括天然纤维、合成纤维、玻璃纤维以及可纺性极差、传统纺织技术难以加工的无机纤维(如陶瓷纤维、碳化硅纤维、硼纤维等)与金属纤维,均可用非织造技术来加工^[19]。由于非织造布特殊的结构,使其受载时应力扩散均匀,破坏稳定性较好,因而可以替代钢材用于混凝土结构中。这种复合材料不仅质量轻、强度高,而且当受到地震等破坏时结构仍很稳定,不易突然崩溃。

9.2.2 纺织复合材料的特点

1. 纺织复合材料的性能特点

现代纺织结构复合材料与人类的生活密切相关,对现代结构工程的发展产生极大的推动作用。其原因就在于它具有如下独特的优点^[20]。

(1)高强度、高模量,特别是包括厚度方向、横向的全方位增强,使材料具有高损伤容限、高断裂韧性、耐冲击、抗分层、开裂和疲劳等。

(2)优良的可设计性,可按加载方向增加纤维束数,以及按实际需要(整体)织造复杂形状的零、部件和一次完成组合件,如加筋壳、开孔结构的制造等。

(3)可自动化高效率生产和接近实际产品形状的制造,使加工量和连接大大减少,因而经济性好、成本低、制造周期短。

(4)易于在预成型和复合前安放机敏类材料,如光纤、压电等,从而实现对复合工艺质量监控,产品在服务期间的寿命监测、振动控制等,这样既提高了产品质量又增加了可靠性。

2. 二维编织织物的特点^[5]

1) 纤维与纤维之间交织成有机的整体

在纤维复合材料中,作为增强相纤维之间的联系仅靠基体,因此,在偏离纤维方向受力时,应力的传递则是以基体为主,而编织结构复合材料由于纤维之间的相互交错,纤维与纤维之间组成有机的整体,所以,当受载时,纤维能协同承载。

2) 可仿型编织

编织的一个独特优点就是仿型编织,它可根据制件的形状和尺寸,直接编织成与制件相近形状的各种管状的预成型件,不仅省去了裁减的工序,还可以避免材料的浪费,降低生产成本。仿型编织预成型不需裁减,纤维不受损伤,所以,保持了纤维的完整性,使制件的力学性能不下降。

3) 可预留大孔

在复合材料制件中,难免会遇上带有大孔的制件。传统方法制作这种制件时,只能是先将制件成型后,在制件上以机械加工的方法开孔。这样孔口纤维不连续,降低了孔口的力学性能,而采用编织工艺,则可以在制作预成型件时将孔预留出,使直线围绕孔而过。这样,孔口之间的纤维是连续的,力学性能不会降低。

4) 可制成型材、接头等预制件

编织结构复合材料可制成型材、接头等预制件,用于工程建设。

3. 三维编织织物的特点^[5]

三维纺织预制件及其复合材料除了具有传统复合材料所固有的质量轻、强度高等优

点外,还具有传统复合材料所不具备的结构特点^[21]。

1) 三维编织复合材料是一个不分层的整体结构

传统的复合材料基本是采取短纤维增强,或采取长纤维以及二维织物,通过叠层工艺形成复合材料制件,这样的复合材料制件在层与层之间存在纯基体区,即层与层之间没有纤维通过。所以,传统复合材料就存在着层间性能差、受力后容易产生分层而造成制件损坏的固有缺点。三维纺织复合材料完全克服了传统复合材料的这个分层的缺点,从理论上讲,三维纺织复合材料可以达到任意厚度,而且沿厚度方向有增强纤维通过,这就形成了不分层的整体网状结构,根本不存在“层”的问题,这就大大提高了三维编织复合材料沿厚度方向的性能和其他力学性能及功能,使它完全可以制作主承力结构件。

2) 采用三维纺织技术可以直接编织成不同形状的异型整体件

采用三维纺织技术除了可以织造矩形截面的预制件和圆筒形预制件以外,各种形状的异型件,如工型梁、T型梁、十字梁、盒型梁、刀型梁、Ⅲ型梁、圆锥套体、圆柱体、横截面变化的制件等都可以一次织造成型。一般来说,只要横截面是矩形的组合或是圆及圆的一部分的预制件都可以采用三维编织技术一次编织出来。将这样的预制件复合固化制成复合材料制件后,就可以达到最终制件的尺寸,不需要再进行机械加工,这就避免了由加工造成的纤维损伤。

3) 三维纺织复合材料的纱线结构具有可设计性

在三维编织复合材料的纱线结构中,不但纱线在三维空间中相互交织、交叉,而且纱线在制件内部是伸直的,并且和复合材料的轴向有一定的夹角,这个角度通常被称为编织角。通过改变编织角的大小和花节长度就可以改变三维编织预制件的纱线结构,改变纱线的走向,从而改变复合材料的纤维体积含量、各个方向的性能等。同时,纱线的粗细、纱线的位置、在需要进一步增强的方向上加入纱线等都可以设计,从而达到对三维编织复合材料力学性能和其他性能调节的目的。

4) 采用三维编织技术完全可以实现对高性能纤维的编织

采用三维编织技术可以对碳纤维、碳化硅纤维、石英纤维、玻璃纤维、芳纶等进行编织,这就完全满足了当前先进复合材料对高性能纤维的要求。采用这些高性能纤维制作三维纺织复合材料制件,再加上三维纺织预制件结构上的特点,将会使三维纺织复合材料的性能大大提高。但三维编织复合材料的应用仍不是很广泛,主要问题是预型件的尺寸问题,大多数工业编织机只能编织较窄的预型件,另外,大多数编织机的编织速度较低。

9.3 三维编织复合材料

9.3.1 三维编织技术

三维编织可织成复杂的、规则的形状,可以制成接近近似形状的编织物预制件,减少了工装工作时间,现在可以编织横截面为I型、T型、直角型、椭圆形、对称形的横截面。

编织工艺的原理是:由许多按同一方向排列的纤维卷通过纱线运载器精确地沿着预先确定的轨迹在平面上移动,使各纤维相互交叉或交织成网络状结构,最后打紧交织面而形成各种形态增强结构的三维织物。随着三维编织技术的发展,已有多种编织方法相继出现。最常用的三维编织方式有矩形(板状)编织和圆形(管状)编织。最常用的编织工艺有四步法编织和二步法编织。目前,人们在传统的四步法或二步法的基础上,对部分工艺稍作改动就可编织出不同的异型结构复合材料预制品。

由于三维编织结构对称性、连续性,其基本单元是一个立方体(如图 9-4 所示)。单元体几何尺寸由纤维编织角 θ ,纤维含量 V_f ,纤维单丝直径 d_f 及纤维束单丝数 N_f 等几何量的关系得到。

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{U^2 + V^2}}{W} \quad (9-1)$$

$$\cos \beta = \frac{U}{\sqrt{U^2 + V^2}} \quad (9-2)$$

$$V_f = \frac{\pi d_f^2 N_f \sqrt{U^2 + V^2 + W^2}}{U V W} \quad (9-3)$$

式中 U, V, W ——单元体的长、宽、高, W 同时也为三维编织结构的节距;

θ ——纤维编织角;

β ——纤维束在 UV 面的投影与 U 轴的夹角。

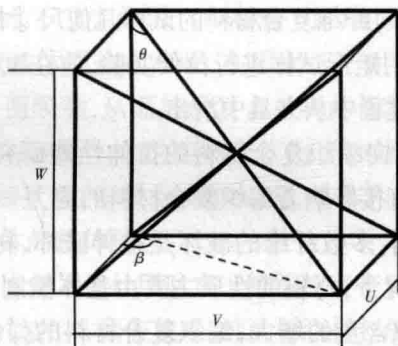


图 9-4 三维编织复合材料的单元体

9.3.2 三维编织复合材料的成型工艺

适合于编织结构复合材料的成型工艺主要包括真空浸渍法、编织—拉挤法、热塑性树脂基体编织复合材料成型法、预浸纱成型技术和 RTM 工艺等,通常使用的有真空浸渍法和 RTM 工艺。

真空浸渍法是在真空状态下,使纤维编织物沉于树脂中浸渍,然后固化成型的一种工艺。这种工艺所要求的设备简单、工艺条件容易控制,主要适合制造体积含量不高和尺

寸精度要求不高的制件,包括真空处理、浸渍、固化定型三个阶段。真空浸渍法的缺点是树脂浪费大,生产过程是间歇式的,纤维体积含量相对较低,制品的表面质量差。但由于其投资少、工艺简单、工艺容易实现,通常在实验或产品试制中使用。

RTM 工艺是将预成型的增强体置于密闭的模具中,在真空和压力的条件下,树脂被注入模腔而固化成型的过程。近几年,RTM 工艺发展很快,可用于生产轻质、高强和具有复杂几何形状的聚合物基复合材料制品。与目前已有的高分子复合材料加工方法相比,RTM 工艺已显示出很大的优越性,具有很大的发展潜力。

RTM 工艺与真空浸渍法的区别主要在于:浸渍法对设备的要求不高,操作简便,但体积分数较大的材料不能得到很好的浸润;采用 RTM 工艺制备体积分数大的复合材料的试样较适合。

9.3.3 三维编织复合材料性能的研究进展

由于三维编织复合材料是一种各向异性的材料,其力学性能的评价存在较大困难,目前,用实验方法评价的力学性能参数包括编织方向的拉伸性能、垂直编织方向的弯曲性能、平行和垂直编织方向的剪切性能、垂直编织方向的冲击性能。对于各方向的压缩性能和垂直编织方向的拉伸性能的实验测试还没有报道,而且,以上实验的实验方法都是参考塑料和定向纤维复合材料的试验标准进行的,所以,对三维编织复合材料力学性能的研究还处于初步探索阶段。

与金属材料、塑料和定向纤维复合材料相比,三维编织复合材料的拉伸实验存在一定难度。拉伸试样很难与定向纤维复合材料的试样几何尺寸相符,否则,将破坏三维编织复合材料的连续性,如果应用矩形试样进行拉伸实验,应在试样两端粘贴加强片,且应设计夹具,以避免试样在加载过程中从夹具中滑出。

目前,已有三维四向、五向编织复合材料的拉伸性能研究的报道。认为在相同纤维体积含量下,编织角的大小直接影响着编织复合材料的应力—应变行为。编织角较小时,材料的变形主要由纤维控制,多数纤维的破坏是拉伸破坏,材料的应力—应变关系接近线性;而在编织角较大的情况下,材料的性质主要由基体控制,材料的应力—应变关系趋于非线性。而随着纤维体积含量的增大,编织复合材料的弹性模量增大,而断裂强度降低,认为是由于纤维含量增高会使复合材料中的孔隙和界面缺陷明显增加所致。编织角较小时,编织复合材料的强度和刚度较好,但变形能力较差,认为此时的树脂与纤维的结合强度较高,断面呈现脆性断裂特征。受切割和钻孔的试件,拉伸性能低于未加工试件的性能,四步法复合材料的孔边应力集中系数比层板材料和金属材料的低,受切割侧边的拉伸应变高于未切割侧边的拉伸应变,且纤维编织结构复合材料的拉伸失效主要由纤维断裂引起。编织复合材料对缺口不敏感,说明三维编织结构复合材料适合于作为含孔结构的连接件。也有人认为,纤维编织角直接影响三维编织复合材料的应力—应变关系,编织角较小时弹性模量为线性,试样在破坏前没有损伤;而编织角较大时,弹性模量为双线性,并认为试样在破坏前即出现损伤。在研究弯曲性能时,认为在编织角相同时,弯曲弹

性模量、弯曲强度随着纤维体积分含量的增大而增大;在纤维体积分含量相同时,弯曲弹性模量、弯曲强度随着编织角的增大而减小。

也有人认为纤维编织角越小,纤维体积比越大,有利于复合材料性能的改善,轴向加入增强纤维,会使复合材料的拉伸性能、弯曲性能得到较大提高,是一种增强的有效方法。但编织角小时,虽然编织方向的力学性能高,但其他方向的力学性能将降低,所以,编织角的大小要由三维编织复合材料结构件所受到的载荷的具体情况而定。

在冲击性能研究中,目前,主要是研究三维编织复合材料的落体冲击实验方法和抵抗炮击能力。有人对对称碰撞法和自由面碰撞法实验条件下的材料的冲击波阻力进行了研究,认为编织复合材料的冲击强度与冲击速度和冲击能量的关系比较复杂,理论分析和实验研究都十分困难,材料的力学行为表现差别较大。到目前为止,无论是从编织材料的种类、参数、工艺还是从冲击速度、冲击能量、冲击方法等方面进行理论研究还是实验研究都十分缺乏。

在聚合物复合材料的吸湿性能和吸湿机理研究方面,由于其结构复杂,形状多样,所以,水在材料中的扩散机理很复杂。两种扩散模型被研究的比较广泛。第一种是经典的单一自由相吸湿模型,这种模型认为水分子不与基体结合。第二种模型是 Langmuir 两相模型,这种模型把材料分为自由扩散相和不参与扩散的第二相。这两种模型都是基于扩散理论和 Fick 定律,Fick 定律认为扩散的驱动力是水分子的浓度梯度。

一般而言,吸湿会使复合材料的拉伸强度、断裂延伸率和疲劳强度降低。很明显,复合材料力学性能的这种变化同纤维、树脂、界面三者对水的稳定性有密切关系。碳纤维具有良好的化学稳定性,与水不发生作用。在高温下纤维与树脂基体不同的热膨胀系数使得界面处形成应力,树脂基体受热水溶胀,在界面处产生溶胀应力以及水分子通过界面的扩散和渗透,都会使界面脱黏,从而加快复合材料的性能恶化。水在复合材料中扩散,一部分水进入高分子材料结构中,水的溶剂化作用,使树脂基体溶胀,链松弛;同时,水会沿着纤维与基体间的界面扩散,对复合材料而言,基体和增强体之间的界面结合强度遭到破坏,降低了纤维与基体的整体性。

华东交通大学/天津大学万怡灶团队在三维编织复合材料的吸湿性方面做了大量的研究,得出了许多很有价值的结论。研究发现,纯的树脂材料的吸湿曲线表现为明显的两阶段特征。通过分析几种典型的三维编织纤维环氧树脂复合材料的吸湿特性发现,其吸湿曲线分为明显的两阶段:第一阶段为典型的 Fick 扩散;第二阶段不可用 Fick 定律进行描述。

根据 Fick 扩散定律,复合材料的吸湿行为用式(9-4)进行描述:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right] \quad (9-4)$$

式中 M_t, M_∞ —— t 时刻的吸湿率和平衡吸湿率;

D ——扩散系数;

h ——试样厚度。

在吸湿的第二阶段,可用双阶段扩散模型表述:

$$M_t = M_{\infty 0} (1 + k\sqrt{t} \left[1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{0.7} \right] \right]) \quad (9-5)$$

式中 $M_{\infty 0}$ ——对应 Fick 扩散平台时的吸湿率;

$(1 + k\sqrt{t})$ ——表征吸湿第二阶段结构松弛的参数;

k ——与结构松弛率有关。

对于纯树脂和长纤维复合材料,其吸湿机理已有定论。例如,若长纤维复合材料的纤维/基体界面结合较好且孔隙率较低,则纤维的存在对复合材料吸湿初期的影响并不明显,这是因为起始阶段吸湿主要由复合材料内的树脂基体和内部气孔、裂纹等缺陷的数量决定;若复合材料内缺陷数量较低,纤维的存在会限制树脂中链段的运动,因此,与树脂相比,纤维复合材料在第二阶段的吸湿率较低。三维编织纤维复合材料的吸湿具有特殊性。具体地说,三维编织复合材料具有空间网络结构,因而会从三个方向上限制分子链段的运动,而单向连续纤维只限制了分子链段的两个方向,而沿着纤维轴向不产生制约作用,因此在扩散第二阶段,三维编织复合材料的吸湿率略低于单向纤维复合材料。而对于三维编织混杂复合材料,它除了具有复合材料的特点外,其内部结构和两增强相之间的相互作用也更复杂,因此吸湿规律也会表现出新的特点。例如,三维编织超高分子量聚乙烯纤维/碳纤维/环氧树脂(UH/CF/ER)复合材料也表现出双阶段扩散行为,也可用双阶段数学模型进行描述,即第一阶段吸湿率随 \sqrt{t} 呈线性关系,为典型的 Fick 扩散控制,但持续时间较短;第二阶段的吸湿速率较第一阶段略低,吸湿率与 \sqrt{t} 仍呈线性关系。因此,与单一纤维增强复合材料相同,混杂复合材料的吸湿行为也是由树脂基体控制的。进一步的研究发现,单向纤维分布于复合材料的最外层,则混杂复合材料的第一阶段表现为 Fick 扩散;若编织纤维位于复合材料的最外层,则混杂复合材料的第一阶段表现为非 Fick 扩散。铺层混杂复合材料的吸湿行为并不是由最外层纤维的分布形式决定的,而是取决于混杂复合材料中单向纤维的体积含量。由于单向纤维复合材料的吸湿率高于编织铺层复合材料,因此,混杂复合材料中单向纤维体积含量越高,则混杂复合材料的吸湿率越高。如果所有混杂纤维均采用束内编织形式,则纤维分散比较均匀,同时两种纤维的走向几乎完全相同,因此,位于最外层的纤维种类及数量仅取决于纤维体积含量及混杂比,因此,三维编织 UH/CF/ER 混杂复合材料的吸湿行为与 UH_{3D}/ER 和 CF_{3D}/ER 复合材料非常类似。

研究还发现,温度对三维编织复合材料的吸湿行为有影响,温度越高,材料的扩散系数越大,吸湿速率越高,平衡吸湿量越大。这是由于在高温条件下,水分子热运动加快,对材料中裂纹等缺陷的渗透压加大,使材料中裂纹扩展速度比低温更快;在高温条件下,基体和纤维热膨胀系数不一致产生的热应力、水与基体高分子链形成氢键导致基体溶胀产生的溶胀应力、水通过界面的渗透作用都大,因此,复合材料的界面脱黏和

基体水解情况较严重,为水的扩散和存在提供了较多的通道和空间,其表现为吸湿速率较大,平衡吸湿率较高。图 9-5 所示为不同温度下三维编织复合材料吸湿后的表面形貌。

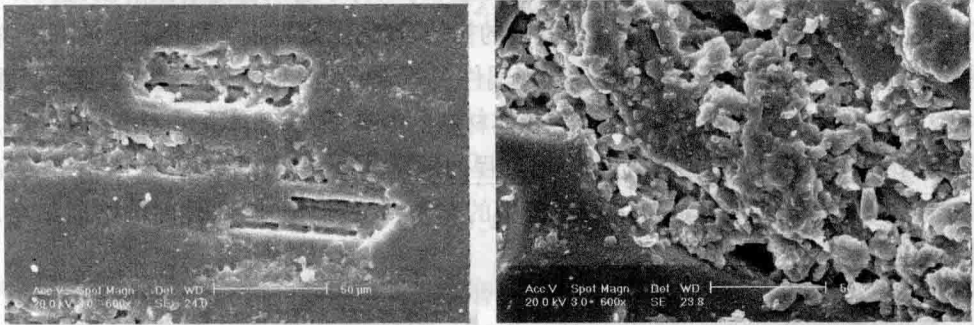


图 9-5 不同温度下复合材料吸湿平衡后表面形貌(左)37 °C(右)80 °C

浸渍液种类也是影响材料吸湿特性的因素之一,材料在 PBS(磷酸盐缓冲液)体液中的吸湿量小于在水中的吸湿量;由于其他离子的存在,减少了结合水的形成,降低了复合材料的吸湿速率和平衡吸湿量。同时, PBS 溶液中由于 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 HPO_4^{2-} 离子的存在,使其渗透压增大,但是水分子可能与树脂中的未反应组分发生反应,部分产物溶出,故而表现为 PBS 中的吸湿量比水中的低。表面处理可以改变纤维表面的物理、化学状态,增加纤维的表面粗糙度、比表面积和含氧官能团的数量,从而改善复合材料的界面状态,提高基体与纤维的界面结合能力,并使复合材料的综合力学性能得到提高。研究表明,纤维经过表面处理,三维编织复合材料的吸湿速率和平衡吸湿量低于未经表面处理的复合材料。适当的预加压应力使三维编织复合材料的吸湿量下降,可以抑制材料弯曲强度的下降。在复合材料中,主要是基体和界面吸水,适当的压应力可以使材料的致密度增加,孔隙、微裂纹等缺陷部分闭合,吸湿阻力增大,从而抑制基体溶胀和界面破坏,减弱液体的渗透,因此,在施加压应力的条件下,复合材料吸湿量较低。

研究发现,与相应的长纤维复合材料相比,三维编织复合材料在不同温度下力学性能保持率均高于长纤维复合材料,体现出三维编织复合材料的优越性。

目前对聚合物复合材料摩擦性能的研究十分广泛,但国内外对三维编织复合材料摩擦性能研究的报道还不多。华东交通大学/天津大学万怡灶团队系统研究了三维编织复合材料干摩擦和 PBS 润滑条件下的摩擦磨损机理,在此基础上提出了预测三维编织复合材料摩擦学性能的混合正压力分布模型。

以三维编织碳纤维增强环氧树脂复合材料为例,摩擦系数在前 20~30 min 内急剧下降,而后保持相对稳定的状态。这是因为在摩擦初期,偶基件表面比较粗糙,表面微凸物对摩擦试样表面的犁削作用比较大,而且,摩擦副之间尚未形成转移膜,所以,摩擦系数比较大;随着摩擦的进行,基体被偶件黏走,而复合材料中的碳纤维逐渐暴露,承担了大

部分载荷,使实际与基体的接触面积变小,同时,碳纤维又有自润滑作用;另一方面,试样与偶件之间形成了稳定的转移膜,因而摩擦系数大幅度降低,并基本保持稳定,材料进入稳定磨损阶段。此外,研究发现,不同纤维体积比复合材料的比磨损率都随时间的延长而下降,随后趋于稳定,即经历一段时间的跑合过程以后,才进入稳定磨损阶段,且碳纤维体积比越大,材料的磨损性能越好。在磨损的初始阶段,主要是复合材料表面的环氧树脂和偶件表面发生摩擦,因环氧树脂较脆,当偶件表面微凸体压入表面一定深度时,亚表层产生裂纹源,当裂纹扩展到表面时,引起基体材料的断裂,造成基体大块剥落(图 9-6),此时,复合材料的比磨损率较高。随着磨损过程的进行,更多的碳纤维暴露,承担了部分载荷,并且在偶件表面逐渐形成了一层不规则的碳膜,起到润滑作用,此时的磨屑细小,比磨损率降低。

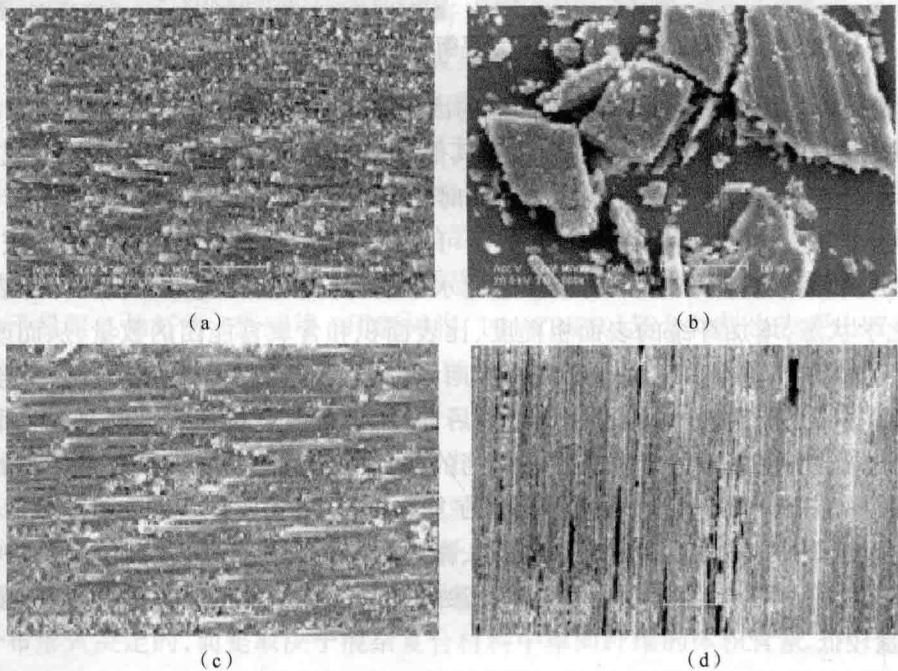


图 9-6 三维编织碳纤维增强环氧树脂复合材料($V_f=43\%$)及偶件表面形貌
(a)10 min 时磨痕 (b)10 min 时磨屑 (c)40 min 时磨痕 (d)40 min 时磨屑

一般认为,复合材料的摩擦系数是复合材料中各相的耐磨性、面积分数及摩擦系数的函数。根据 Axén 等人提出了两种载荷分布模型,即等正压力模式(即各相单位名义接触面积上的正压力相等,以 EP 表示)和等线性磨损率模式(即各相具有相等的线性比磨损率,以 EW 表示)。但是这两种模式并不适用于三维编织纤维增强复合材料。EP 和 EW 模式是摩擦过程中载荷分布比较理想的状态,在复合材料实际使用过程中是无法达到的上下限。对于不同类型的复合材料,摩擦过程中接触面的相互作用方式不尽相同,因此,接触面上的载荷分布状态应该介于 EP 和 EW 模式之间。为此,可定义一种介于 EP 和 EW 模式之间的一种混合载荷分布模式:用 θ 表示混合模式中 EW 压力分布模式所占

的比例,则 EP 模式所占的比例为 $(1-\theta)$,此时*i*相的正压力 L_i 为:

$$L_i = L \left(\theta \frac{\Omega_i}{\sum_{i=1}^N \alpha_i \Omega_i} + (1-\theta) \alpha_i \right) \tag{9-6}$$

则多相复合材料的摩擦系数可表示如下:

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i \left(\theta \frac{\Omega_i}{\sum_{n=1}^N \alpha_n \Omega_n} + (1-\theta) \alpha_i \right) \tag{9-7}$$

当复合材料中各相材料的摩擦系数及耐磨性已知时,可通过上述 EP、EW 及混合模型对复合材料的摩擦系数进行预测。除了 EP 载荷分布模型以外,复合材料内部各相的耐磨性也会对相应的摩擦系数产生一定的影响。

以三维编织超高分子量聚乙烯纤维及其碳纤维混杂复合材料为例。在 100 N 载荷和 0.42 m/s 滑动速度下,环氧树脂(ER)摩擦系数为 0.442 5,比磨损率为 $21.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,UHMWPE 的摩擦系数为 0.045,体积比磨损率为 $9.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。通过计算发现,当 $\theta=0.74$ 时,采用混合正压力分布模式计算的摩擦系数与 UHMWPE_{3D}/ER 复合材料试验值符合较好($p < 0.05$)。

9.4 编织复合材料在交通运输领域的应用

作为一种典型的结构与功能型先进复合材料,编织结构复合材料具有强度高、质量轻、整体性好、抗分层、抗冲击等良好的力学性能,在国外已广泛应用于航空、航天、医疗、体育、交通等现代高科技领域(见表 9-1)。如美国波音公司和洛克希德公司在民用运输机上采用了编织结构复合材料制作机窗和龙骨区等机身部件。但是,目前国际上编织结构复合材料仅限于小批量生产,在民用工业应用较少。

表 9-1 编织结构复合材料的应用

应用领域	航空航天	娱乐设施	工业领域	医疗设施	汽车
功 能	导管	棒球拍	接线柱	人造关节	赛车车身
	火箭喷嘴	高尔夫球杆	连接杆	人造肢	连接杆
	火箭发动机部件	帆船桅杆	风力螺旋桨		
	导弹环	网球拍	电子部件		
	直升机螺旋桨	自行车	压力容器		
		高速划艇	驱动阀		
			结构件		

相比之下,国内对三维编织复合材料的研究尚处于起步阶段,实际应用较少。20世纪80年代以来,上海纺织科学研究院和天津纺织工学院率先对三维编织技术进行了研究,南京玻璃纤维设计研究院开发了二步法和四步法两种编织方法及相应的编织机,航天工业总公司703所研制了适合三维编织复合材料成型的RTM工艺。在应用方面,中华复合材料制品有限公司首先将编织结构复合材料应用到民品,开发出了编织结构复合材料自行车管。目前,该公司还开发了其他编织结构复合材料产品,如整体自行车架、自行车运动鞋底、溜冰鞋底、CT床、太极柔力球拍等。

参考文献

- [1] 杨佳,敖大新,张志勇,等. 编织结构复合材料制作、工艺及工业实践 [M]. 北京: 科技出版社, 1999.
- [2] 王善元, 张汝光, 等. 纤维增强复合材料 [M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 1998.
- [3] 陶肖明, 冼杏娟, 高冠勋. 纺织结构复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] 刘洪玲. 纺织结构复合材料中的纺织品 [M]. 产业用纺织品, 2001, 19(10): 7-11.
- [5] 聂建斌. 功能性纺织品的发展趋势 [M]. 毛纺科技, 2004, 8: 33-35.
- [6] 吴德隆, 沈怀荣. 纺织结构复合材料的力学性能研究 [M]. 力学进展, 2001, 31(4): 583-591.
- [7] 邓炳耀, 晏雄. 纺织结构复合材料的设计与应用 [M]. 纺织导报, 2005, 9: 35-39.
- [8] 吴雄英. 纺织结构复合材料中的机织物 [M]. 纤维复合材料, 1997, (1): 16-19.
- [9] Howa 三轴织机 [M]. 产业用纺织品, 1994, (5): 31.
- [10] 易洪雷. 三维机织复合材料的结构设计与力学性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2000.
- [11] 蒋高明. 多轴向经编复合材料的开发应用 [M]. 上海纺织科技, 1996, 24(3): 37-39.
- [12] LI W, HAMMAD H, et al. Structural analysis of 3D braided performs for composites, part I: the four-step performs[J]. J. Text. In st. 1990, (81): 491-514.
- [13] MOURITZ A P, BANNISTER M K, Falzon P J, et al. Review of applications for advanced three-dimensional fiber textile composites[J]. Composites, 1999, (30): 1445-1461.
- [14] 黄故. 现代纺织复合材料 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000.
- [15] 向阳. 非织造结构复合材料及其应用 [M]. 产业用纺织品, 2006, 24(5): 1-9.
- [16] 道德银, 吴以心, 李兴国. 立体织物与复合材料 [M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 1998.

第 10 章 生物复合材料

进入 21 世纪以来,人类科学研究的重心正逐渐转向各种生命现象之中,生命科学与材料科学交叉诞生的生物材料领域已成为当今世界科学研究的前沿。随着人们研究的不断深入,无论是天然生物复合材料,还是合成的生物医用材料都取得了巨大的进展。

天然生物复合材料在经过亿万年物竞天择的自然选择后,具有良好的结构强韧性、功能适用性、轻质性及损伤自愈合能力等优异的性质,这些结构及特点为仿生学所利用,发展成为一门新兴的科学——仿生材料学,这为科学创新提供了许多新思路、新原理和新模型。另一方面,人们对自身健康和生命的重视也成为生物医用材料发展的巨大动力,其研究与开发既具有重要的科学和技术价值,又具有重大的社会需求和经济效益。生物医用材料的研究涉及生物、材料、医学、化学等诸多学科领域,同时,又与生理系统相接触,因此,该材料的研究、开发与应用具有相当大的难度与挑战性。

10.1 生物复合材料的内涵

生物复合材料通常包含两方面的含义,一是指天然生物复合材料,又称自然复合材料,即,生物体通过自身生理生长过程所形成的材料,如动物的皮、肌腱、骨、壳,植物的杆、茎等^[1],它们多是由硬质的矿物相和韧性的有机相组成。

天然生物材料是多种尺度上的复合材料,其增强相多具有分级结构。如贝壳中的增强相有粒状或球状两种,牙齿中有棒状或针状增强相分布,骨具有多孔性结构,鹿角有板状或层状增强相分布,同时增强相在基体组织中也可呈均匀或梯度分布,如贝壳中的粒状和球状增强相呈均匀分布特征,而竹纤维在竹竿上的径向分布为梯度分布,竹纤维的密度由表到里逐渐减小^[2]。这些特征是生物体结构强韧性、功能适用性和轻质性的主要原因。

天然生物复合材料具有很复杂的微观结构、独特优异的性质以及复合材料的全部特点,是生物界亿万年演变和进化的结果。从材料科学的观点仔细分析这些材料的构造与复合机理,可以给材料科学工作者许多深刻的启示,有助于创造出性能优异的复合材料^[3],这便是天然生物复合材料的仿生学应用,是材料科学工作者设计和制造新型材料的思路来源。

生物复合材料的另一内涵是指生物医用复合材料,即以治疗为目的,用于诊断、治疗、修复或替换人体组织器官或增进其功能的材料^[4]。

生物医用复合材料由于直接作用于人体组织,必须满足使用时的各种要求,它不仅

要具有相应的生物力学性能,还要具有化学稳定性、特殊的加工成型性,以及更重要的生物相容性。

生物相容性是判断一种生物医用复合材料能否安全使用的关键性能,尽管生物相容性受到很多因素的影响,但主要表现为宿主反应和材料反应。宿主反应包括局部组织的急性或炎性反应、全身急性或慢性的毒性反应、过敏反应、致癌、致畸、致突变性以及适应性反应等。材料反应包括生理的腐蚀、吸收、降解及失效等。一种理想的生物医用复合材料要具有良好的生物相容性,既要求所引起的宿主反应,能够保持机体可接受,又不能使材料发生破坏^[5]。

生物复合材料的发展使其两种含义产生越来越多的交叉,天然生物复合材料的研究不仅可以为仿生学提供依据,而且可以增加对生物体的认识,促进生物医用材料的发展。本章将就此两种含义分别予以介绍。

10.2 天然生物复合材料的仿生学应用

自然界中生物的结构是通过分子的自组装形成的集合体,天然生物复合材料的多级结构、微组装及其生理功能为新型复合材料的研究为仿生学提供了理论基础^[6]。

人类的仿生历史由来已久。相传早在大约禹时期,我国古代劳动人民观察鱼在水中用尾巴的摇摆而游动、转弯,就在船尾上架置了木桨,通过反复观察、模仿和实践,逐渐发展成橹和舵,增加了船的动力,掌握了使船转弯的手段。这样,即使在波涛滚滚的江河中,人们也能使船只航行自如。鲁班是我国春秋战国时期杰出的木匠,相传在一次上山伐树时,他的手指被茅草划破。鲁班观察到茅草叶子的边缘上有许多锋利的小齿,由此启发发明创造了锯。这些模仿生物结构的发明与尝试,都是人类仿生的前驱,也是仿生学的萌芽^[7]。

仿生学作为一门学科的正式诞生是在1960年9月于美国召开的第一次仿生学讨论会上,由Steele正式提出,并将仿生学定义为:仿生学是模仿生物系统的原理来建造技术系统,或者使人造系统具有类似于生物系统特征的科学。仿生学主要研究生物系统的结构性质、能量转换和信息传递与处理的原理,它将所获得的知识来改进和完善现有科学设备、装置以及为创造科学技术装置、建筑结构与新工艺提供原理、设计思想或规划蓝图。仿生学运用生物系统的方法来解决工程问题,是系统设计的一种新方法,也是一门生命科学、材料科学、信息科学、工程技术、数学与力学等学科的交叉学科^[3]。

仿生学的研究程序大致有三个阶段。首先对生物原型进行研究。根据生产实际提出的技术问题,选择性的研究生物体的某些结构和功能,在此基础上进行简化,吸收对技术要求有益的内容,得到一个生物模型。第二个阶段是对生物模型进行数学分析,使其内在的联系抽象化,用数学的语言把生物模型转化成具有一般意义的数学模型。最后一个阶段是采用电子的、化学的、机械的手段,根据数学模型制造出可在工程技术上进行实验的实物模型。经过实践—认识—再实践的多次反复,使模拟产物越来越符合生产的需要

[7]。目前,仿生材料学的研究内容主要包括以下几个^[3]:

- (1)天然生物材料的结构、物理性质和化学性质分析(如骨、木、珍珠、皮肤等);
- (2)模仿生物体组成、结构及性能的材料制备与开发;
- (3)利用生物加工技术制备材料的力学行为分析;
- (4)在模仿过程中受到启发,以所得到的新概念,进行新型合成材料的设计;
- (5)仿生材料和结构在新领域中的应用,如在机器人和航空结构等方面;
- (6)在生物结构的力学分析指导下对现有结构设计的优化。

从仿生材料的应用场合来看,可分为医用材料、工程材料和功能器件等;但从材料学的角度来分可分为三大方面:形态及结构仿生、过程及加工制备仿生、功能和性能仿生^[8]。

10.2.1 形态及结构仿生

1. 形态仿生

天然生物材料的表面形态仿生包括表面结构形态、表面能、表面电荷、极性、键种类仿生等。例如,土壤动物由于体表的不黏土特性而在地面机械领域受到重视,已成为农业机械和工程机械等地面机械触土部件防黏减阻表面研究与设计的仿生学基础。与摩擦学相关的土壤动物体表特征包括其体表物质构成、体表几何形态、体表分泌液及体表生物电。土壤动物体表物质主要是含有某些微量元素的有机材料,其中,碳、氮、氢及氧是主要的组成元素。土壤动物体表为疏水性材料。土壤动物体表呈现粗糙形态和多种形态的非光滑几何特征。为此,在触土部件表面制备一层疏水且具有光滑表面的涂层就可以达到减黏降阻的效果。

多数植物叶表面由于覆盖着厚 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的蜡质晶体而呈现固有的疏水性,还有一些植物叶表面具有毛状体,而一些植物叶表面具有凸包形(乳突形)真皮细胞以及凹陷或突起神经组织。这种粗糙形态增强了疏水表面的疏水性。这些特点也为人们构建人工疏水表面和设计可控湿度的界面提供了指导^[2,8]。

生物骨骼具有密实的外部结构和多孔的内部结构(呈海绵状),孔隙周围不产生应力集中,质量轻且具有较高的承载能力。研究骨骼材料由密到疏的转换机制,模仿骨骼的孔隙结构,制作多孔金属泡沫,实现参数优化,提高综合性能。仿骨多孔金属结构其潜在用途之一,是作为可重复利用运载火箭结构的高温热防护和低温热绝缘,并减轻结构质量^[9]。

此外,用于人工心脏瓣膜材料的氧化钛和人的血管壁具有相似的电荷,这就是表面电性质的仿生^[8]。

2. 结构仿生

天然生物复合材料的结构仿生主要是从材料学的角度,探明其多级结构和优良性能以及多级结构的形成过程,并抽象出材料模型,制备出高性能的仿生材料^[8]。

1) 贝壳珍珠层结构仿生

自然界的贝壳种类多样,未成熟的与长成的贝壳非常类似,只是尺寸较小。软体贝

壳具有三层结构,外层是表壳层(periostacum layer),主要由硬化蛋白质组成;中层为棱柱层(prismatic layer),由(001)定向的柱状方解石组成;内层称珍珠层(nacreous layer),由文石板片组成。珍珠层是在有机质精确调控下, CaCO_3 晶体有序沉积所形成的多重微层结构。研究表明,珍珠层的文石晶体呈多边形,交叉叠层,堆砌成非常整齐有序的结构。片层之间为有机基质,这种独特的结构侧面与砖墙形貌极为相似。

贝壳珍珠层属于天然的有机 / 无机层状多级结构复合材料,其中, 95% (体积分数) 是片状文石,蛋白质、多糖有机体等有机基质仅为 5% 左右,但这些有机基质在文石晶体核化、定向、生长和空间形态等方面的调控作用,使其在纳米水平上表现出非凡的有序性和强度。由于珍珠层这种有机 / 无机层状结构,使得其结构优美、力学性能独特^[10]。

贝壳珍珠层并不是单纯的层片结构,而可以看成两级尺度结构的耦合。在珍珠层的一级细观结构上,增强相文石晶体的面层与贝壳表面平行,具有 $(4\sim10)\mu\text{m} \times (4\sim10)\mu\text{m} \times (0.3\sim1.5)\mu\text{m}$ 的典型尺寸,整个薄片在同一层面内以小于 15 nm 的有机物黏合,形成所谓硬层——文石晶体层。这些硬层再以厚约 30 nm 的有机物黏合起来,形成软硬相间的层状结构(如图 10-1 所示)。有机基质层对裂纹扩展起到偏转和桥接作用,使裂纹扩展途径加长,而扩展阻力加大。珍珠层断裂时,硬层中文石晶体的拔出将受到有机相与文石晶体层的结合力和摩擦力的阻碍,这也使断裂所需的能量提高^[3]。同时,有机基质层强度相对较弱,易于诱导裂纹在其中偏转,从而阻止裂纹的穿透扩展。因此,可以把珍珠层的结构抽象为软硬相交替的多层增韧结构,这是一种靠细观结构实现的止裂机制^[6]。

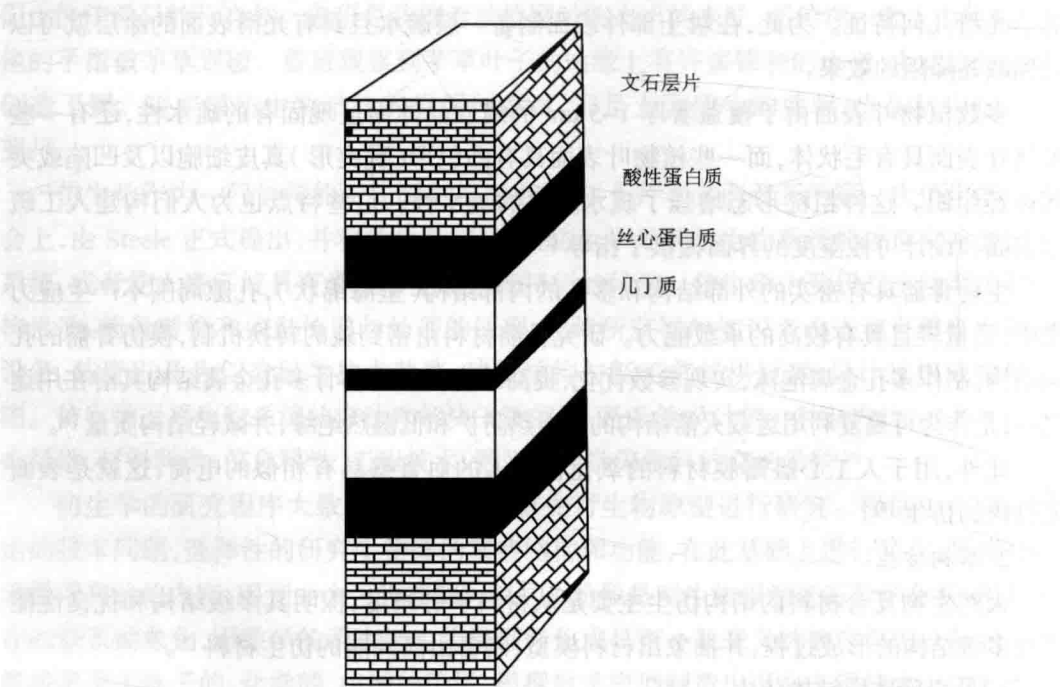


图 10-1 珍珠层中文石晶体与有机质的叠合示意图^[10]

根据此止裂机制,人们开展了仿珍珠层陶瓷增韧复合材料的研究。首先,通过采用软硬相结合的方式,以 C 纤维为软相, Al_2O_3 为陶瓷基,叠层热压烧结的 Al_2O_3 增韧复合材料,其断裂韧性明显有所提高。另外,以 Al_2O_3 、芳纶纤维为多层次增强相,环氧树脂为基体所制成的复合材料,其断裂功更是大大增加。同时,相比于金属软相和石墨层,纤维、高分子材料等软相能有效阻止裂纹的穿透扩展,其止裂能力更加优越^[6]。

贝壳珍珠层研究的不断深化掀起了层状仿生材料的研究热潮。通过软硬相交替叠层制成的聚合物/陶瓷多级层状结构,在电子封装、涂覆、保护层、生物相容性材料以及大规模集成电路中都有应用。在金属/陶瓷层状陶瓷中, Al_2O_3 是重要的集成电路封装基板材料, Al、Cu 等则是集成电路的主要导线材料,因此,以 Al_2O_3 为主要的陶瓷层材料,选择 Al、Cu 等若干种金属与其制成叠层材料,有利于集成电路布线问题的解决^[8]。

2) 骨的结构仿生

骨骼是一种典型的天然生物复合材料,其主要组成是水、有机物和无机盐等。有机物中 90%~95% 为胶原蛋白,还有少量的非胶原性蛋白、多糖、酯类等,无机盐中磷酸钙矿物占骨质量的 60%~70%。

骨的无机相具有多型性,其主要相是羟基磷灰石(HA),但含有 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等杂质离子, CO_3^{2-} 可取代 OH^- 、 PO_4^{3-} 的位置形成 a 型或 b 型的碳酸磷灰石(CHA)。此外,骨中还存在非晶磷酸钙(ACP)、磷酸八钙(OCF)、二水磷酸氢钙(DCPD)等多种矿物相,通常将这些认为是作为磷灰石的前体相而存在。

骨具有复杂而精巧的分级结构(如图 10-2 所示),每一级组织结构都是由更细微、有序的下一级结构组成。通常认为骨是细小的胶原纤维微束连接成的网状骨架上沉积了片状或针状的骨矿晶体的复合体。纤维微束的直径小至 100 nm,大至 2 000 nm。骨矿晶体主要是羟基磷灰石晶体,厚度为 1.5~5 nm,宽度为 20 nm,长度通常为 20~60 nm,它们平行于胶原纤维沉积在胶原骨架上,其长轴沿胶原纤维的轴向分布,这就构成了骨的基本结构单元——矿化的胶原纤维。胶原骨架上的矿物除了晶体的,还有非晶的,它们提供了骨需要的刚度。骨组织中胶原纤维的作用是提供矿物沉积的模板,且矿物会在孔区优先成核。一般认为,某些结合在胶原纤维孔区的非胶原性蛋白提供了矿物成核的位点并规范矿物的取向,还可以起到桥接矿物与胶原的作用^[8]。

骨中的有机组元(主要是胶原)具有弹性材料的典型特征:高韧性、低弹性模量和其他高分子材料所特有的力学性能。骨中的无机组元(主要是羟基磷灰石晶体)则为骨提供了合适的刚度。作为无机/有机复合材料,骨表现出了高韧性和相对高的弹性模量。骨的高韧性不仅是由骨中胶原的存在而决定的,也是由骨中胶原纤维复杂的分级结构决定的。这种分级结构的存在可以有效地阻止裂纹的扩展^[8]。

在骨的仿生中,首先是用于成分仿生的羟基磷灰石。羟基磷灰石是一种磷酸钙生物陶瓷,是骨修复材料中的重要一类,与人体骨骼的晶体成分和结构基本一致。其生物相容性、界面生物活性均优于各类医用钛合金、硅橡胶及植骨用碳素材料,另外,有极好的骨传导性和骨结合的能力,并且无毒副作用,无致癌作用,所以被广泛用作硬组织修复材料

和骨填充材料的生理支架。

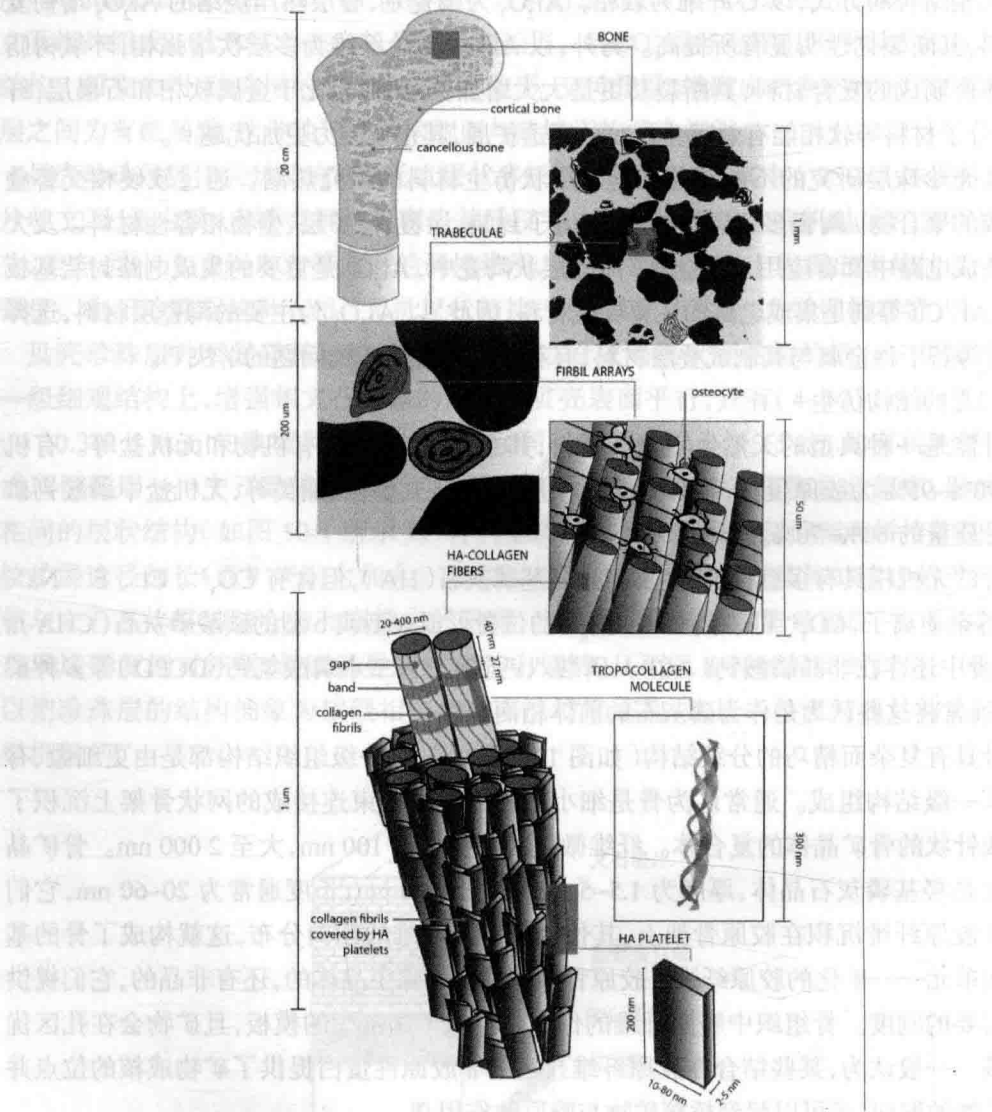


图 10-2 骨的分级结构图 [8]

羟基磷灰石晶体分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称为 HA 或 HAp, Ca/P 摩尔比理论值为 1.67, 属磷酸钙 (TCP) 陶瓷中的一种生物活性材料。从分子结构可以看出, 易与周围液体发生离子交换。HA 属六方晶系, 空间群为 $P63/m$ 。其结构为六角柱体, 与 c 轴垂直的面是一个六边形, a 、 b 轴的夹角为 120° , 晶胞常数为 $a=b=9.324 \text{ u}$, $c=6.881 \text{ u}$ 。单位晶胞含有 10 个 Ca^{2+} , 6 个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 2 个 $[\text{OH}]^-$ 。这样的结构和组成使得 HA 结构具有较好的稳定性。另外, HA 密度为 3.156 g/cm^3 , 折射率为 $1.64\sim1.65$, 莫氏硬度为 5, 微溶于纯水, 显弱碱性 ($\text{pH}=7\sim9$), 易溶于酸, 难溶于碱, 离子交换能力强 [11]。

由于骨的成分主要是羟基磷灰石与胶原纤维组成的无机 / 有机复合材料, 因此, 在骨

的仿生中也出现了一大批羟基磷灰石基的复合材料。

目前,在骨的仿生材料中主要有以下几类^[8]。

(1) 纯的羟基磷灰石材料,主要是羟基磷灰石陶瓷,包括羟基磷灰石粉末,羟基磷灰石晶须,致密羟基磷灰石陶瓷和多孔羟基磷灰石陶瓷。

(2) 羟基磷灰石基复合陶瓷,目前,对于此的研究主要集中在两个方面:一是提高材料的力学性能;二是制备生物性能(生物活性、生物相容性等)可控的复合材料。近来,许多方法已用于 HA 陶瓷增韧补强,如层状结构、金属间化合物颗粒、金属颗粒、纳米颗粒、晶须、长纤维、部分稳定氧化锆增强等。

(3) 羟基磷灰石薄膜:基底主要是金属,包括 Ti 及 Ti 合金, Co-Cr-Mo 合金和不锈钢等。

(4) 羟基磷灰石/有机物的复合材料,有机物可以是天然的高分子,如:胶原纤维、骨形成蛋白等,也可以是合成的高分子材料,如聚乙烯、聚乳酸等。

骨的仿生材料主要用作骨修复和替代材料,是生物医用材料的重要组成部分,相关内容也会在硬组织医用材料中涉及。

3) 竹子的结构仿生

竹子是一种天然生物复合材料,近 20 年来竹材的研究备受重视。竹子的整体结构是一个由基部向上逐渐递减的圆锥形空心结构,每隔几厘米至几十厘米有一个竹节,由节的横隔壁组成一个纵横关联的整体。竹壁内可以分辨出多种不同形态的细胞,但从力学观点考虑,可以把竹壁细胞分成两大类:一类是薄壁的基本组织细胞,它们传递载荷,起着复合材料基体的作用;另一类是以厚壁细胞为主体的维管束,呈连续纤维状,被基本组织细胞包围,是决定竹材力学性质的主成分。在整个竹壁组织中,薄壁细胞组织和维管束各占 50%。维管束中纤维占 40%,导管与筛管占 10%。分布在众多维管束之间的薄壁基本组织起着缓冲作用,增强了竹材的弹性和韧性。

竹子可看作典型的长纤维增强复合材料,其增强体(维管束)的分布不均匀,在竹壁靠近外侧部分的维管束小而分布较密,在内侧部分的则大而稀少。外侧部分的维管束虽形小,但导管孔径也小,上、下两个深色纤维群的横断面积远远大于维管束的中心区域;而靠近内侧的维管束包含的导管直径较大,导管四周的纤维群壁薄色浅,面积与其所包含的 2 个大导管、1 个筛管以及其他薄壁组织的中心区面积相当^[9]。

竹材表层的高强度和高韧性主要是由竹纤维的结构优越性决定的。在竹纤维中包含多层厚薄相同的层,每层的纤丝以不同的升角分布,与纤维的交角通常厚层为 $3^{\circ} \sim 10^{\circ}$,薄层为 $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。这种升角不断变化的特点可以避免几何和物理的突变,大大改善相邻层面间的结合力。

竹子的功能适应性决定了其空心柱结构、纤维的层状排列以及不同层面的界面内竹纤维升角逐渐变化的结构特点,这些都对复合材料的设计具有积极的指导作用^[8]。

首先,竹子的空心柱结构为我们提供了一种轻质的模型,而毛竹外密、内疏的特点也为梯度复合材料提供了灵感,通过连续电镀法,在碳纤维上镀 Fe、Ni 制备的双层复合材

料,其弯曲强度和导电性能都有明显的提高。同时,根据竹纤维升角连续变化的特点,制备螺旋状的纤维模型,也可以大大提高复合材料的压缩强度。

此外,结构仿生还有典型的骨骼哑铃状仿生和植物根部网状结构仿生,这些特点为纤维复合材料的增强、增韧提供了思路,同时,植物的根部网状结构也已广泛在堤坝、建筑业等工程领域应用,并显示了优越的性能^[12]。

10.2.2 过程及制备仿生

模仿生物体中形成材料的过程来制备材料的仿生设计称为过程仿生,模仿生物体中材料成材的加工工艺称为加工制备仿生^[8]。

1. 过程仿生

1) 有机物的形成过程仿生

生物体中的有机反应都是在温和的条件下实现的,并且,产物具有极高的选择性和产率。这种反应的本质就是酶的催化反应。酶本身是一种蛋白质,它作为一种生物催化剂与一般催化剂相比具有高效性、专一性和反应条件温和三个显著特点。因此,模拟生物体内有机物的合成过程,实质上是模拟酶的催化反应,这种模拟就导致了仿生化学的出现。

酶能专一的催化某种反应,主要是因为酶的分子结构中存在一些活性部位,包括结合基团和催化基团两部分。结合基团具有一定大小和形状,能与底物的形状和大小相匹配,催化基团与底物上的反应基团和反应部位有相互作用力,并处于合适的位置,保证每一步的反应由不同的基团起催化作用。酶与底物相结合的作用力是静电吸引力、氢键、范德华力和疏水作用力等非共价键作用力,且因为酶的存在引入了邻近效应、多元催化、微环境效应、诱导契合效应和底物变形等有利效应,从而使酶的催化反应具有高效性。

模拟生物体中有机物形成过程的典型应用是有机物的模板合成。核酸在生物体内根据一定的排列,传递信息、控制蛋白质的合成,是极高级而精细的模板合成。DNA、RNA的复制也是细胞体所进行的自身模板合成的最好例子。利用模板效应进行体外的蛋白质、多肽、低聚核糖核酸的仿生合成已取得显著进展,并出现了模板组装合成蛋白质的概念,即把相应的肽块装在模板分子上,使这些新肽块按特定的方向缩合,得到所需要的蛋白质。在有机物的模板合成中,模板可以是金属离子、中性分子和聚合物,它们起着客体的作用,在反应中需要和主体协同作用,犹如酶的催化特性^[8]。

2) 无机物的形成过程仿生

生物体内由生命系统参与合成的天然生物陶瓷称为生物矿物,由生物矿物和生物高分子组成的复合材料称为生物矿化材料,如骨骼、牙齿、贝壳、蛋壳、鹿角等。典型的生物矿物有碳酸钙、磷酸钙、氧化铁类和硅石类等。

碳酸钙矿物广泛存在于鸟蛋壳、棘皮动物刺、珊瑚、海绵刺以及一些腕足动物、海洋生物、软体动物的外壳内。其主要晶体形式为文石和方解石,但有些有机体也会沉淀出方六球方解石。方六球方解石是碳酸钙的三种非水合晶体中热力学状态最不稳定的一种,

在含水溶液中能迅速转变为方解石或文石,多在海绵中以刺的形式存在,起结构支撑作用或防止食肉动物对它们的危害。

碳酸盐的生物矿物除了起结构支撑作用外,也有一系列的其他功能。例如,在动物的内耳中有成百的小方解石单晶体构成的惰性物质,可以作为平衡器官阻止线性加速度的变化。还有一种特殊的功能存在于已经灭绝的三叶虫的眼睛中,其角膜由六方方解石单晶体构成,由于方解石单晶体具有双倍的反射白光能力,而使三叶虫具有双倍的视力。同时,还有一些非晶态的碳酸钙沉淀在许多植物的叶子上可以为植物体储存钙。

磷酸钙类是最常见的生物矿物。这些不同形式的磷酸钙与矿物中对应的磷酸钙基本相同。最普遍的是磷灰石类,其代表是羟基磷灰石,它的 OH^- 被 F^- 取代时形成的是氟磷酸石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)。除此之外,还有磷酸八钙、磷酸三钙、二水磷酸氢钙等,主要是 Ca 、 P 的摩尔比和 PO_4^{3-} 的质子化以及 Ca^{2+} 的羟基化程度不同,它们在不同的条件下可以相互转化。

骨骼中的羟基磷灰石因可以不断地生长、溶解、重构而被认为是一种“活矿物”,其不仅起着结构支撑作用,还能保持体内平衡储存钙,在需要时提供钙。在牙釉质的成熟组织中含有 95%(质量分数)的长丝带状的羟基磷灰石晶体,且这些晶体经过复杂的设计可以适应各种特殊类型的应力。

生物体内的铁氧化物作为一种重要的无机补充物常用于催化剂和磁性介质等方面,也有一些铁氧化物(FeOOH)是一种坚硬的结构,存在于一些软体动物的牙齿中。铁蛋白更是在合成血红蛋白的生化过程中起着重要作用。

硅石类矿物主要存在于一些藻类、海绵以及某些植物的纤维中。在生物体内的硅石颗粒极小,可以被塑造成各种形式,像硅藻一样的许多单胞有机体中形成这种矿物的骨骼。在植物中,某些植物(如马尾草)因含硅量极高,其干燥状态类似于砂纸,早期的美洲人曾将其作为一种有效的刷牙工具。

同时,在生物系统中还形成有限的草酸钙和硫酸钙。在许多植物中形成单水合草酸盐和双水合草酸盐,起着防虫、支撑和储钙的作用。硫酸钙的沉积是植物新陈代谢、储钙、储硫的一种有效手段,在海蜇幼体中还可以起平衡作用^[13]。

虽然组成生物矿化材料的无机成分(如碳酸钙、磷酸钙、氧化硅和氧化铁等)均广泛存在于自然界中,甚至有的矿物质(如方解石、羟基磷灰石等)无论成分还是结晶方式都与岩石圈中相应的矿物相同,但是一旦受控于这种特殊的生命过程,便具有常规的陶瓷材料所不可比拟的优点,如极高的强度,非常好的断裂韧性、减振性能、表面光洁度以及许多特殊的功能。这些不同寻常的性能已经被确认为源于在特定生物条件下该种材料巧妙的组装过程及其特有的精细的微观结构,这就是生物矿化的魅力。

于是,材料、生物、化学和物理学家开辟了一个模拟、适应和控制生物系统的新科学领域。其中,很重要的一个方面就是在学习生物矿化材料合成方法的基础上,研究并实施新的材料制备策略,而深入进行这些工作的一个重要前提就是探索生物矿化的基本机理^[13]。

生物矿物是通过生物矿化作用而形成的,即在生物体的特定部位,在一定物理化学

条件下,在生物有机质的调控下,将环境溶液中的离子转变成固定的无机矿物。目前,自然界的生物能合成的矿物有 60 余种,广泛分布在生物体内,具有基本的结构支持功能以及特设的生物功能。

调控生物矿化的有机质为有机大分子,在动物中普遍存在。它们是生物矿化作用的介质,其形成较生物晶体早。这些基质可以呈连续层状分布于晶体层间或晶体间包围生物晶体,也可以呈不连续的集合体或分散的单体分布于晶体内,甚至构成单独的原始壳层(如表壳层)。生物矿化不同于一般矿化的显著特征是:它通过有机大分子和无机离子在界面处的相互作用,从分子水平控制无机矿物相的析出,从而使生物矿物具有特殊的多级结构和组装方式^[14]。

在生物矿化过程中,矿物离子在有机质的调制下,经历核化、生长和相变,并受到生物的化学、空间和结构控制,从而形成取向附生的生物矿物集合体。

矿物晶体形成时,其核化作用属于非均匀核化,发生在水溶液与基质的界面,形成时一般先搬运 Ca^{2+} , 然后搬运阴离子,并且只有当溶液中矿物离子的浓度达到一定的过饱和度(25%~30%)时,新的固相才会形成。晶体的生长主要通过更多的离子和分子,在晶面上以类似不均匀形核作用的方式发生,沉淀首先发生在晶体表面(如阶梯和曲折等)含有高键化能的位置,然后才在含有位错边缘的横切面进一步生长。矿化过程中的相变作用主要有两种:一种为离子位移相变,先驱矿物表面溶解,离子转移,在先驱矿物质点上形成具有不同晶格配位的新矿物,如从非晶质磷酸钙转变为透钙磷石;另一种为原位固态相变,主要形成于两种晶体结构相似,界面能低的情况下,如透钙磷石转变为羟基磷灰石,由前者一个晶胞单位水解形成后者两个晶胞单位。

有机基质通过有机大分子预组织、界面分子识别、生长调制和细胞加工四个阶段对矿化过程进行调控。其作用之一是使矿物以异相形核的方式形核,同时又不同于一般的异相形核,因为有机质对结晶的形成方式起着重要的指导作用。这种指导作用表现在有机基质作为支架为生物矿物的结晶提供了确定的空间,限制了晶体的大小。有机质的另一种功能是提供矿物结晶形成的生长点,而且当有机质提供有序排布的生长点时,便诱导矿物形成了一定有序的结构。有机基质还能起到在矿物质和软组织之间的连接功能。

简言之,生物矿化的过程可分 3 个步骤,即首先生物大分子预组织形成有序的一定形状的结构(模板),其次,通过有机/无机界面识别(包括静电、晶格匹配及立体化学互补等)控制无机晶体定向成核和生长,最后将生成的次单元生物矿物体组装成多级结构的生物矿物材料^[15]。

模仿生物矿化的方式合成无机物称为仿生矿化。此种方法可以用于陶瓷涂层,以及无机/有机复合材料的制备,特别是在骨修复材料方面获得了广泛的应用。

仿生合成涂层的经典方法是使基片表面带上功能性基团,即表面功能化,然后侵入无机矿物的过饱和溶液中,无机物在功能化表面上异相成核并受控生长,从而形成不同于本体溶液的薄膜或涂层^[16]。

与传统的等离子喷涂、磁控溅射、溶胶—凝胶、激光熔覆、电沉积、电泳沉积等方法相

比,由于仿生合成具有独特的工艺优点,使它不仅适于在各种材质、各种形状的基体上制备磷灰石类涂层,还可以使研究者在制备过程中根据具体需要适当地调整涂层的成分和结构,进而开发出更具有针对性的骨修复材料,以便在实际的临床治疗中获得更好的治疗效果^[17]。同时,仿生沉积的磷灰石类涂层还具有更好的相纯度、均匀度和生物相容性,因此,采用仿生矿化的方法在钛或钛合金表面沉积一层羟基磷灰石涂层已成为骨修复材料研究的重要方向。

仿生矿化的方法还可以用于制备 HA/ 高分子复合骨修复材料。高分子材料不仅可以作为无机物沉积的支架和模板,其自身的有机官能团或化学改性后的官能团还可以起到对无机相的调控作用,并通过在模拟体液中不断地吸附 Ca^{2+} 、P 离子促进羟基磷灰石的形核与生长,从而获得羟基磷灰石基复合材料^[18]。目前,通过仿生沉积的方法所获得的 HA/ 胶原复合材料、HA/ 壳聚糖以及 HA/ 聚乳酸等复合材料都成为骨修复材料系列的重要组成部分。

2. 制备仿生

模仿生物运行模式的制造系统与制造过程称为制备仿生。

就制造系统而言,现在已越来越趋向于大规模、复杂化、动态及高度非线性化。因此,在生命科学的研究成果中选取富含对工程技术有启发作用的内容,将这些研究成果与制造科学相结合,建立新的制造模式和研究新的仿生加工方法,将为制造科学提供新的研究课题并丰富制造科学的内涵。此外,进行与仿生机械相关的生物力学原理研究,将昆虫运动仿生研究与微系统的研究相结合,并开发出新型智能仿生机械与结构,将在军事、生物医学工程和人工康复等方面有重要的应用前景^[8]。如昆虫的仿生研究是生物与微机械的交叉,包括运动仿生、受控昆虫、生物视觉、昆虫传感及信息处理、生物材料等内容。还有以农业机械为典型的地面机械仿生脱附减阻的研究,仿人手、手臂、类机器人等,都在相关领域发挥着重要作用^[19]。

10.2.3 功能仿生

材料的仿生不仅仅是对天然材料成分和结构的模拟,归根到底是要达到天然材料所能达到的性能,如力学性能、物理化学性能和生物学性能。这种只考虑性能而跳过成分和结构的做法就是功能仿生。

功能仿生的例子有:模仿在陆地上生活的动物的肺和在水里生活的鱼的鳃制造的薄膜材料,可用于制造高浓度氧气、分离超纯水等;模仿萤火虫的发光机理可以制造发光材料;模仿西瓜纤维素可以制造能吸收水分超过自身质量数百倍到数千倍的超吸水性树脂;还有研究者根据含羞草叶片收缩的现象制造了可以伸到小肠内的内窥镜,通过在镜筒部分使用一种与含羞草叶片表面结构相似的弹性膜材料,可以在肠道流体的压力下沿着轴向自动伸长或弯曲,从而使内窥镜的筒状部分与肠道保持同一形状。

功能和性能仿生的重要研究部分还包括仿生智能材料和生物传感器。

仿生智能材料是利用感知材料制成传感器,利用可以对变化做出反应的材料制成驱

驱动器,借助现代信息技术对感知的信息进行处理并把指令反馈给驱动器,从而做出灵敏、恰当的反应,当外部刺激消除后又能迅速回复到原始状态,这种集传感器、驱动器和控制器于一体的材料就称为智能材料。

材料智能化的几条典型途径如下:

- (1) 压电材料与电热材料结合制成压热材料(阻尼材料);
- (2) 压电材料与电致变色材料结合制成压制变色材料(示警材料);
- (3) 光电材料与电致变色材料结合制成光致变色材料(智能玻璃);
- (4) pH 致伸缩材料与压电材料结合制成 pH 致电材料(生物材料)。

智能材料正受到各方面的关注,从其结构的构思、制法,到新型的自适应材料、智能凝胶、智能药物释放体系、神经网络、微机械智能光电子材料等都在研究中。如果把各种类型的陶瓷传感器与陶瓷驱动器集成在一起,再把场致发光显示部件、语言与音响部件也集成在一起,可以设计出功能相当复杂的系统,将具有巨大的应用前景和社会效益^[8]。

生物传感器包含电化学生物传感器(如酶电极)、仿生传感器(如“电子鼻”“人工耳”“人工舌”)和电子视网膜等。

10.3 生物医用复合材料

生物医用材料的研究实际上是一个古老的命题,若追溯至远古,早在公元前约 3500 年古埃及人就利用棉花纤维、马鬃作缝合线缝合伤口。墨西哥的印第安人(阿兹蒂克人)也在使用木片修补受伤的颅骨。公元前 2500 年,中国、埃及的墓葬中已发现有假手、假鼻、假耳等假体。1851 年发明了天然橡胶的硫化方法后,开始采用天然高分子硬胶制作人工牙托和颞骨;1936 年有机玻璃开始用于临床;1943 年赛璐珞薄膜开始用于血液透析;20 世纪 50 年代,有机硅聚合物开始用于人体组织修复和替代;60 年代初,聚甲基丙烯酸甲酯(又称骨水泥)开始用于髋关节的修复;到了 70 年代,随着高分子化学工业的发展,出现了大量的医用新材料和人工装置,如人工瓣膜、心脏起搏器以及骨生长诱导剂等;70 年代以后,由于生物医学工程、材料科学和生物技术的发展,医用高分子材料和其医疗装置又得到迅猛发展,如植入性全人工心脏、肝、肾、胰、膀胱、皮、骨、角膜、内外耳修复、心脏瓣膜、各种尺寸的血管以及缝合线等都获得了临床应用。目前,除大脑以外,几乎所有的人体器官都有替代材料^[20]。

目前,生物医用材料主要应用于骨损伤、截肢、人工关节、人工器官、肾透析等。典型的生物医用材料主要有硬、软组织修复用生物医用材料和临床诊断、治疗用生物材料两大类。生物医用材料的原始材料很普通,主要包括聚合物、陶瓷、金属等人造材料或天然生物材料,但由于它需要改造成可植入人体的材料,因此具有很高的附加值。

多数金属和有机高分子材料植入生物体后,在生理环境中会持续释放金属离子或有机单体(如催化剂、引发剂、中间产物、添加剂以及残余单体等),产生腐蚀粒子。由于腐

蚀粒子本身不具有生物亲和性,也不能参与生物体组织的代谢,生物体立即产生排斥反应,在材料周围形成纤维包裹层。随着时间的延长,释放出的离子或单体逐渐增多,纤维包裹层增厚,并逐渐致密化、钙化,甚至导致纤维样瘤形成,并伴随积液、炎症、坏死等排斥现象^[3]。因此,由于医用金属、合金及合成高分子材料在耐腐蚀、性能及加工等方面的缺陷,使用量日趋减少,而陶瓷、复合材料和天然材料的使用量在不断上升。

由于不同学科的科学家从各自的研究领域进行研究,导致生物医用材料及其制品种类繁多,分类方法复杂。在通常情况下,可根据材料的属性、功能、来源、使用部位或使用要求分类^[3]。

(1)按材料属性分类可分为医用金属材料、高分子材料、无机材料和复合材料。

(2)按材料的功能分类可分为血液相容性材料、软组织相容性材料、硬组织相容性材料、生物降解材料和高分子药物。

(3)按材料来源分类可分为自体组织、同种异体器官及组织、异种器官及组织、天然生物材料和人工合成材料。

(4)按使用部位分类可分为硬组织材料、软组织材料、心血管材料、血液代用材料和分离、过滤、透析膜材料。

以下将主要对复合材料在硬组织和软组织中的应用予以介绍。

10.3.1 硬组织医用生物复合材料

1. 骨修复复合材料

骨组织是人体中最坚硬的结缔组织,在维持基体功能时有不可替代的作用。骨功能主要包括以下几个方面:保护体内器官、运动时为肌肉提供附着部分、产生红细胞和白细胞,白细胞为其他组织提供免疫保护,而红细胞与氧结合是钙、磷酸根以及其他重要离子的存储器。

骨是由无机材料和有机材料巧妙地结合在一起形成的复合体。其中的无机材料大部分是羟基磷灰石结晶,有机物质的大部分是纤维性胶原蛋白。骨具有再生和自修复能力,但对于肿瘤、外伤、骨疾及骨异常生长所造成的骨缺损,在单纯依靠骨的自修复无法愈合的情况下,则需要采用外科手术治疗。

骨缺损和骨修复的治疗是长期困扰外科医生的一个棘手难题。临床已经证明,自体骨移植是治疗骨缺损的最佳方法,但其来源极其有限,而且取骨区有一定的并发症。异体骨移植有优越的组织学特点,但存在免疫排斥反应,容易感染病毒,而且制样、处理和存储的成本相对较高。为了克服这些局限,人们开始研究可用于骨缺损修复的人工材料。

通过各国科学家们几十年来的不懈努力,骨修复材料的研究取得了长足的进步。目前,可应用的骨修复材料主要有金属、陶瓷、高分子材料以及复合材料,每一种材料及方法各有其特点。主要品种有不锈钢、钛合金、氧化铝陶瓷、生物活性玻璃、羟基磷灰石陶瓷、磷酸三钙陶瓷、聚甲基丙烯酸甲酯骨水泥、聚 α -羟基酸以及生物复合材料等^[21]。其中,羟基磷灰石基生物复合材料更是以其优越的特性获得广泛关注。

在此主要介绍以下几种生物复合骨修复材料。

1) HA/ 胶原骨修复材料

HA/ 胶原复合材料是基于仿生理论制成的骨替代材料,其晶体尺寸多在纳米级,且晶体与胶原的组装结构与天然骨中矿物和胶原的组装结构相同,为多孔框架结构,具有与天然松质骨类似的三维孔洞网络结构,植入体内后有利于营养的输送、细胞的贴附、生长和迁移及随后的新骨形成^[22]。

有关 HA 与胶原复合物的研究很多。大致上可以分为两种:颗粒状 HA 与胶原在混合后压制成型和在胶原上生长 HA 晶体。其中应用前景更广阔的是,通过在胶原上生长 HA 晶体形成的复合物。HA 与胶原复合物系统可作为注射骨替代材料。动物实验表明,与两种单一材料相比,复合材料有较高的成骨速度,但成骨的数量仍然偏小。对 HA 与胶原的复合物的动物实验及临床实验表明,复合物比单一的 HA 或胶原具有更高的骨引导性^[23]。

王程越等^[24]通过以提纯并去抗原的 I 型胶原为模板,在钙、磷盐溶液中调制矿化制成 HA/ 胶原复合材料(nHAC),其矿物相为结晶粒度低、晶体尺寸在纳米量级的含碳酸根的 HA。通过使兔自体富血小板血浆(PRP)分别作用于与 nHAC 联合培养的兔骨髓基质干细胞(rBMSCs),发现 rBMSCs 在 nHAC 上贴壁、铺展、增殖、生长良好,说明此材料有良好的生物相容性和细胞亲和性,且其碱性磷酸酶活性、骨钙素含量均较常规培养明显增加,说明 nHAC 作为支架材料为 rBMSCs 提供了一个良好的静态立体培养条件,与二维培养条件相比进一步提高了 PRP 诱导 rBMSCs 向成骨细胞分化的能力。

2) HA/ 壳聚糖骨修复材料

壳聚糖(chitosan, CS)是一种天然的生物可降解多糖,其降解产物为氨基葡萄糖,对人体及组织无毒、无害。它对多种组织细胞的黏附和增殖具有促进作用,是一种较理想的天然可降解的阳离子多糖。壳聚糖具有天然的药物活性、抗肿瘤活性、消炎作用,能加快创伤愈合,作为细胞、生长因子载体和支架材料已被用于皮肤、神经、骨和软骨以及肝脏组织工程中,还成功地用作手术缝合线、伤口敷料、药物缓释剂、缺损填充物及组织工程支架。

虽然壳聚糖的研究取得了很大进展,但由于壳聚糖缺乏骨键合生物活性,单独使用时的力学性能不够理想,缺乏弹性和柔韧性,从而限制了在骨组织工程中的应用。为了弥补这方面的不足,许多学者将羟基磷灰石、壳聚糖两种材料复合,所得到的复合材料不仅具有二者的优点,而且两相之间的协同作用赋予复合体优异的力学性能,可以适用于人体的生理负载环境,从而为开发新型实用的骨组织修复和替代材料带来了新的希望。

HA/ 壳聚糖复合材料的制备主要有共沉淀法、原位复合法、电化学沉积法、温和湿纺法;此外还有注浆法、相分离法等,但应用不多。

HA/ 壳聚糖复合体和人体骨组织微观环境很相似,可作为支架起替代作用,并具有成骨活性。天然的羟基磷灰石颗粒表面具有较高的生物活性,与壳聚糖复合后植入体内更有利于其活性基团与生物自体组织相互作用,并且在缺损区形成一个高钙、磷离子浓度

的环境,促进蛋白、骨组织细胞等在材料表面附着,有诱导骨髓间充质干细胞向成骨细胞分化,并促进其增殖的潜能,有利于新骨的形成和改建。

虽然 HA/壳聚糖体系复合材料可获得良好的骨诱导性、匹配的降解速率,但仍存在 HA 与 CS 界面结合不太理想,粒子分散不均匀、脆性大、力学性能差等问题,还需要进一步的研究,获得真正仿生的类人体组织的材料^[25]。

3) HA/聚乳酸骨修复材料

聚乳酸(poly lactide, PLA)是一种具有良好生物相容性和生物降解性的聚合物,具有无毒、无刺激和生物相容性好等特点,在体内可降解成乳酸,进入三羧酸循环。PLA 具有较好的热成型性,通过调整相对分子质量和结构等可调节其降解速度,故此,在骨组织工程领域中能基本满足作为细胞生长载体材料的要求。但力学强度较差,亲水性不够,对细胞黏附性弱,降解后酸性产物易引起体内炎症反应,不利于骨细胞生长等。

将 PLA 与 HA 复合,研制多孔 HA/PLA 复合材料,一方面可提高材料的韧性,满足骨植入替代材料的力学强度要求;另一方面,可以中和其酸性降解产物、延缓材料早期降解,提高材料骨结合能力和生物相容性。同时,HA 的骨诱导性可提供良好的骨细胞生长环境,PLA 多孔结构则为细胞生长、组织再生及血管化提供条件,从而更加符合骨组织工程材料的生物学要求。

然而,HA 与 PLA 基体的界面结合力较差,一旦暴露在生理环境中,HA 与聚合物基体的界面层首先遭到破坏,这样,HA 粒子很快就从 PLA 基质中脱离下来,导致复合材料未等缺损完全修复而易于过早地失去其有效强度,且失效主要发生于 HA 粒子和 PLA 界面,这是由于 HA 和聚酯两相界面缺乏有效粘连所致。所以,如何提高 HA 填料与 PLA 基体间的界面结合力已经成了制备高性能 HA/PLA 复合材料的关键。

基于此目的,人们采用了许多方法来对 HA 粒子表面进行改性,如用硅烷偶联剂、聚酸、聚乙二醇、异氰酸酯、十二烷基醇等来处理 HA 表面,通过在 HA 粒子表面接枝有机化合物分子来改变 HA 粒子的表面性质,从而达到提高 HA 粒子与聚合物基体之间界面结合力的目的。但是,由于 HA 粒子表面的活性羟基数量很少,并且羟基的活性很低,因而在上述改性方法中,接枝到 HA 粒子表面的有机物的数量很少,并且用来改性 HA 的有机分子往往有毒性,会引起生物体的不良反应。因此,这些方法未能在组织工程材料中得到广泛应用。

一种全新的 HA 纳米粒子的表面改性方法是先在高温条件下制备一定相对分子质量的低聚乳酸,通过开环聚合方法将低聚乳酸的羧基与 HA 纳米粒子表面的钙原子用化学键连接,即可得到表面接枝低聚乳酸的 HA 纳米粒子(PLLA-g-HA)。改性后的 HA 粒子由于表面接枝包覆了一层有机分子,与低聚乳酸的界面亲和力大大提高,在低聚乳酸基体中更容易以纳米尺度均匀分散^[26]。

4) HA 与骨形成蛋白、红骨骨髓的复合

骨形成蛋白(BMP)是一种存在于骨基质中的小分子量酸性多肽类物质,具有很强的无排斥反应和诱导成骨作用。自 1974 年 Urist 首先从兔骨中提取出 BMP 以来,由于

BMP 具有跨物种诱导成骨作用,对 BMP 复合骨替代材料的研究具有重要意义。BMP 和红骨髓细胞本身均不能单独制成骨的形状,需要有支撑材料作为载体。多孔 HA 烧结体或珊瑚状羟基磷灰石具有理想的孔隙结构,是一种良好的载体,植入人体后,其孔隙结构既容许骨细胞的长入又避免了宿主在体内被很快吸收而降低其作用。这些复合材料一般通过多孔 HA 在 BMP 的盐酸胍溶液或红骨髓细胞培养液中浸泡完成吸附过程形成的。川村守男^[23]曾指出,在 BMP/HA 复合材料中, BMP 呈网状分布在 HA 的孔隙壁上,当孔隙直径为 90~200 μm 时,复合材料的诱导成骨作用最好。BMP 植入体内后,往往会被很快吸收, HA 多孔体则能作为药物缓释体延长 BMP 的作用时间,从而加强成骨的效果。

5) HA 与其他蛋白质材料的复合

随着研究的逐渐深入,不断开发出高黏结强度的黏性蛋白。关于纤维蛋白黏合剂与 HA 颗粒复合物的研究也在进行。杨勤等把纤维蛋白黏合剂与致密微晶羟基磷灰石颗粒混合在一起,使用凝血酶来调节成型时间,将 HA 加于纤维蛋白多聚网上形成复合物。通过改变混合体积比,可以获得由软而韧,到坚硬的不同形态。在 1:1 的体积混合比下,复合材料黏结强度最大。该类复合物因为可以即时成型,强度形成的时间又很短,是一种新型的骨水泥材料,具有良好的临床应用前景^[23]。

2. 牙用修复材料

中国大约有 3 亿人缺牙,每年对口腔修复材料的需求量巨大。目前,临床上广泛应用的有陶瓷、金属材料和高分子材料三大类。

陶瓷材料在体内极为稳定,与人体组织具有良好的亲和性,特别适合于人体硬组织的替换和修复。主要有磷酸三钙陶瓷、羟基磷灰石陶瓷、磷酸钙水门汀,最终成分均为羟基磷灰石。磷酸钙陶瓷具有生物降解性,并能被人体吸收,广泛应用于牙槽嵴增高、牙槽骨缺损修复、人工牙根种植。

在金属材料中,钛与骨组织可产生直接持久的结合,钛长期在软组织中也无炎症和排斥反应,显示纯钛与人体组织具有良好的生物相容性。纯钛种植体及羟基磷灰石涂层的钛种植体已在临床中得以应用^[27]。

在高分子材料中,复合树脂作为一种美容修复材料,因其操作方便、色泽选择灵活性大、理化性能优越,且弥补了以前树脂材料在硬度及耐磨性方面的不足,又能够同时与牙釉质及牙本质产生牢固的化学结合,减少了牙体切割,能最大限度地保存天然牙体硬组织等优点,得到了广泛关注。

牙科复合树脂是一种颗粒增强型复合材料,即在树脂基质中混入大量的无机材料,以增强材料的强度和弹性模量。它通常由三个重要成分组成:①树脂基质的成分,包括单体系统、初始聚合反应的引发剂系统、稳定剂系统等;②无机填料通常是石英、玻璃粉、硅酸铝锂、瓷粉等;③偶联剂系统,通常由有机硅组成,它们的化学功能团可以增强填料与树脂基质的结合强度^[28]。

在复合树脂中,树脂将颗粒状的无机填料包覆黏结在一起,在室温下于较短的时间

固化成形,并赋予材料一定的强度,同时起到传递应力和增韧的作用。现在临床上应用的树脂基质大部分是双酚 A 甲基丙烯酸缩水甘油酯、氨基甲酸酯、二甲基丙烯酸酯等单体。但这种树脂也存在一些缺陷,如聚合收缩大、氧阻聚作用等,一些新型的树脂基质系统正处于研究中。

如环氧树脂 / 多羟基化合物树脂系统在聚合时伴有开环反应,聚合收缩小,且加入多羟基化合物后,树脂的固化时间大大缩短,且生物相容性良好,有望成为一种高性能的新型复合树脂。同时,也有学者正在研究将液晶分子加入到甲基丙烯酸酯基质系统中,希望甲基丙烯酸酯聚合时产生的收缩能被液晶分子聚合时的膨胀所弥补,从而合成具有零收缩的树脂基质系统,但目前此研究仍处于基础研究阶段^[14]。

10.3.2 软组织医用生物复合材料

在软组织工程中,相关的生物材料主要是人工皮肤、关节软骨、韧带、肌腱、人工血管和人工心瓣等。在此我们主要介绍复合材料在人工皮肤和肌腱中的应用。

1. 人工皮肤

由严重烧伤、创伤和静脉停滞溃疡等引起的皮肤损伤,其治疗效果的关键是要迅速而有效。皮肤出现严重而大面积缺损或难于愈合时,其表面覆盖敷料极其重要,此时,敷料主要起到保护创面、防止体液和蛋白质流失、防止细菌侵入引起炎症的作用,并对增殖细胞起支撑作用^[21]。

1) 明胶类

明胶是一种热水可溶的多肽混合物,是由存在于高等动物的皮、骨等结缔组织中的胶原蛋白水解而得,由于它与生物组织具有良好的亲和性,因而,它在医学领域有广泛的应用。研究表明,明胶具有活化巨噬细胞和止血作用,它常被用于制造伤口包扎、止血材料和人造皮肤,但由于明胶膜质脆、力学性能差,难以广泛使用。因此,常用甲醛或戊二醛作为交联剂制成交联膜,但由于交联剂的毒性,使交联膜无法用于医学领域。明胶与壳聚糖、羧甲基纤维素等共混制膜,也是提高高分子膜材料性能的有效方法,可以提高其力学性能^[29]。

海藻酸是由 β -1,4-D- 甘露糖醛酸和 α -1,4-L- 古洛糖醛酸组成的杂多糖,它能在伤口表面形成凝胶,起到保护伤口、止血、防止组织粘连、治疗烧伤的作用。海藻酸还可以被生物体完全吸收,无不良反应。樊李红等^[29] 通过将海藻酸钠和明胶的水溶液共混,在 CaCl_2 溶液中凝固,然后用 HCl 水溶液处理,制得海藻酸 / 明胶共混物。研究表明,海藻酸和明胶的相容性良好,共混界面光滑,没有相分离;在可见光区的最大透光率可达 80%,且吸水性随海藻酸成分的增加而增加;同时,共混所产生的 Ca^{2+} 交联和海藻酸与明胶分子间的静电作用也使共混膜的力学性能得到显著改善。海藻酸 / 明胶共混膜有望成为一种潜在的伤口包扎、止血及人工皮肤材料。

2) 胶原类

胶原是哺乳动物体内最丰富的蛋白质,占机体总蛋白的 20%~30%,其中,有一半存在

于皮肤中,真皮组织中 70% 的成分是胶原。

胶原与其他生物材料相比具有以下优点:体内易吸收,抗原性低;亲水性好,抗张强度高;无毒,生物相容性好,易被生物降解;易加工,可按照需要加工成条状、薄片状、海绵状等。但胶原也存在一些缺点,如降解速度快,力学强度低,不能长期执行细胞支架功能,不利于真皮再生等。

目前,主要采用物理、化学方法对胶原进行交联以提高力学强度,降低降解速度。常见的物理方法有干热法、紫外辐照法等,化学方法有戊二醛交联法、碳二亚胺交联法等。也可以将胶原与其他材料相互复合对胶原进行改性,常用的材料有多糖(透明质酸、几丁质、壳聚糖、葡聚糖)、弹性蛋白、纤维连接蛋白等^[30]。

3) 丝蛋白类

目前,丝蛋白的研究对象主要集中在蚕丝和蜘蛛丝蛋白。天然丝素具有许多独特的物理化学性质,尤其是丝素蛋白具有良好的生物相容性,还具有纯度高、来源广、价格低廉等优点,在生物医学领域中的应用前景广阔。

丝素膜既有良好的透水透气性,又对创面有强的黏合力,而无占位现象(即不影响人工皮覆盖下自体皮肤的生长),不被细菌穿透,而且,遇湿更加柔软,与创面的紧贴性良好,再加上丝素膜光滑柔软无刺激性,因此,丝素膜是人工皮肤极为理想的材料^[31]。

丝素膜分子的构象及结晶度与膜的物理力学性能有关,制膜时施以适宜的交联及接枝共聚处理或与高分子膜复合可制得具有接近正常皮肤的柔软性、伸缩性及润湿强度的丝素蛋白膜,加之完全透明,覆盖于创面能看到膜下创面的变化情况与愈合过程,给临床治疗及创面愈合的研究提供了方便。

2. 人工肌腱

肌腱是最典型的规则致密结缔组织,它由平行排列的胶原束、腱胶质和腱细胞组成。作为骨骼系统周围的胶原组织,其功能是使肌肉附着于骨或筋膜,并保证系统正常运动。肌腱必须适应某一方向上的张力,承受很高的拉伸载荷,并产生关节运动。运动中,用力过猛会使肌腱承受过大拉应力,导致肌腱撕脱;其他意外事故(如刀割伤、压轧伤等),也会导致肌腱缺损;疲劳或疾病也是导致肌腱损伤的重要原因之一。然而,肌腱组织自身修复能力极其有限,缺损后往往不能自行修复。

肌腱的修复方法也包括自体肌腱移植、同种异体肌腱移植、异种肌腱移植和人工肌腱。自体肌腱移植会导致供区功能和力学稳定性产生一定损失,并会因为新的缺损而增加创伤口,而且,自体组织供区十分有限,术后会遗留不同程度的并发症,故自体肌腱移植不是最佳治疗方法。同种异体肌腱移植虽在形态方面与自体肌腱相似,术后早期可被宿主短时间接受,但随后可能发生排斥反应。异种肌腱移植是用不同物种的生物肌腱进行修复,术后也会引起相当快速的排斥反应。同种异体肌腱移植和异种肌腱移植虽然克服了自体肌腱移植的缺点,但由于移植后免疫排斥反应尚不能完全克服,需长期使用免疫抑制剂,而由此产生的并发症有时是致命的,再加上供体来源的限制以及医学伦理学方面的障碍,至今尚未能广泛应用于临床^[32]。

人工肌腱是借助于生物材料对肌腱进行修复的技术。人工肌腱最初是以不可降解性材料作为替代物,如硅橡胶、尼龙聚酯、碳纤维等,但是这些材料存在异体排斥反应,而且由于使用的材料不可降解,在新肌腱生成后还要将植入物取出,增加了患者的痛苦。此后,人们尝试将不可降解性材料与可降解材料进行复合,制成人工肌腱,如碳纤维和聚丙烯交酯的复合物,但研究表明,虽然这种材料可以提供一个好的支架,但由于强度和弹性较差,且随着聚丙烯交酯的水解,碳纤维也将逐渐碎裂,最终为人体组织所排斥^[32]。

参考文献

- [1] 陈斌,彭向和,王军,等.生物复合材料及仿生复合材料的研究[M].功能材料,1998,10:905-907.
- [2] 佟金,马云海,任露泉.天然生物材料及其摩擦学[M].摩擦学学报,2001,21(4):235-240.
- [3] 李世普.生物医用材料导论[M].武汉:武汉工业大学出版社,2000.
- [4] 奚廷斐.我国生物医用材料现状和发展趋势[M].中国医疗器械信息,2013,(8):1-5.
- [5] 朱振安,毛远青.骨科生物医用材料[M].生物骨科材料与临床研究,2005,2(3):21-23,28.
- [6] 林东洋,赵玉涛,施秋萍.仿生结构复合材料的研究现状[M].材料导报,2005,19(6):28-31.
- [7] 马祖礼.生物与仿生[M].天津:天津科学技术出版社,1984.
- [8] 崔福斋,郑传林.仿生材料[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [9] 岑海堂,汪苏,陈五一.结构仿生新进展[M].机械设计,2003,20(11):1-4.
- [10] 张学鹭,王建芳,吴文健,等.贝壳珍珠层生物矿化及其对仿生材料的启示[M].无机材料学报,2006,21(2):257-266.
- [11] 张阳德,乐园,赵梓屹.羟基磷灰石骨修复材料[M].中国现代医学杂志,2006,16(1):72-75.
- [12] ZHOU B L. Some progress in the biomimetic study of composite materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 1996, 45: 114-119.
- [13] 崔福斋,冯庆玲.生物材料学[M].北京:科学出版社,1996.
- [14] 高长有,马列.医用高分子材料[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [15] 张刚生.生物矿物材料及仿生材料工程[M].矿产与地质,2002,16(2):98-102.
- [16] 欧阳健明,陈德志,李祥平.生物矿化在仿生材料领域的研究进展[M].材料导报,2004,18(12):62-66.
- [17] 李亚东,刘敬肖.仿生合成制备磷灰石涂层的工艺研究进展[M].硅酸盐学报,2005,33(6):763-770.

- [18] 李红, 朱敏鹰, 李立华, 等. 原位沉析羟基磷灰石 - 壳聚糖骨组织工程支架材料的研究 [M]. 功能材料, 2006, 37(6): 909-911.
- [19] 宗光华, 毕树生. 关于 21 世纪初我国仿生机械与仿生制造的若干思考 [M]. 中国机械工程, 2001, 12(10): 1201-1204.
- [20] 奇货. 生物医用材料. [M] 中国科技信息, 2002, 11: 4-6.
- [21] 姚康德, 尹玉姬. 组织工程相关生物材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [22] 沈铁城, 夏青, 黄永辉, 等. 纳米晶胶原基骨材料在骨科疾病中的应用 [M]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(1): 48-51.
- [23] 朱武, 朱东波, 周科朝, 等. 羟基磷灰石复合骨替代材料的研究现状与发展趋势 [M]. 材料导报, 2005, 19: 344-347.
- [24] 王程越, 姚玉胜, 艾红军, 等. 纳米羟基磷灰石 / 胶原对富血小板血浆促进骨髓基质干细胞成骨向分化的影响 [M]. 口腔医学研究, 2007, 23(3): 241-244.
- [25] 吕彩霞, 姚子华. 羟基磷灰石 / 壳聚糖复合材料的研究进展 [M]. 化工进展, 2006, 25(7): 755-759.
- [26] 崔阳, 刘一, 黄威. 聚乳酸 / 羟基磷灰石复合骨修复材料的改性及应用特征 [M]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11: 6244-6247.
- [27] 唐立辉, 漆家学. 口腔材料学的新进展与展望 [M]. 医疗卫生装备, 2004, (9): 93-94.
- [28] 伊丽努力, 兰赞, 夏春明. 齿科复合树脂基质的研究进展 [M]. 口腔材料器械, 2005, 14(3): 149-152.
- [29] 樊李红, 杜予民, 郑化, 等. 海藻酸 / 明胶共混膜结构表征及性能 [M]. 武汉大学学报: 理学版, 2001, 47(6): 712-716.
- [30] 陈铁欣, 韩春茂. 胶原基人工皮肤的研究进展 [M]. 国际外科学杂志, 2006, 33(4): 312-315.
- [31] 曹惠, 戴礼兴, 左葆齐. 丝蛋白在生物医学领域中应用的研究进展 [M]. 丝绸, 2005, 42(6): 48-51.
- [32] 张庆伟, 袁晓燕, 姚康德. 组织工程化肌腱修复生物材料 [M]. 中国康复理论与实践, 2003, 9(3): 178-181.

第 11 章 复合材料的成本策略及核算

成本是评价材料设计能否实现的一个标准,成本也用于确定材料制造中最合理的操作工艺的选择,目的是使产品在造价方面更具竞争力。随着相关科学技术的发展,复合材料产品展示了越来越多的优点,但是,设计者对材料和工艺的不熟悉一定程度上限制了复合材料的推广应用,成本便是其中的一个重要影响因素。复合材料制造设计的中心就是针对特定产品选择最佳的材料和制造工艺,并且针对所选材料和工艺进行产品的优化设计^[1]。设计者选择的对象,通常是许多可行的材料和工艺,然而,在最后的决定环节中起着至关重要作用的因素往往还是成本。

11.1 复合材料成本分析

复合材料的成本核算与常规材料相似,成本因素包括材料成本、工艺成本(把材料制成具有所需复合性能的成本)、装配成本(组合结构成本、结构质量减轻的节省成本、自重的节省)和检测成本四部分。由于复合材料特有的可设计性,优化和规范化设计使材料质量/成本比值的减小也存在于以上成本因素之中。

11.1.1 材料成本

虽然某些树脂成本也不低,尤其是一些高温树脂和韧性树脂,但复合材料的成本通常受制于纤维成本。常用的碳纤维本身成本较高,当用于注入模压加工时,复合材料总成本会大大降低。例如,36 美元/kg 的纤维与 3.6 美元/kg 的环氧树脂,按纤维/树脂比率为 60/40 结合时,其复合材料成本为 $0.6 \times 36 \text{ 美元} + 0.4 \times 3.6 \text{ 美元} = 23.0 \text{ 美元/kg}$ 。对任何非预浸料组合加工都可以利用这一计算方法来获得任何纤维/树脂混合比率复合材料的近似成本。

使用预浸料复合材料的方便性在于预浸料的价格非常接近于基质纤维的价格,预浸操作、树脂和附加操作的成本大约等于在整体复合预浸料中减小的纤维量的成本。因此,36 美元/kg 碳纤维与 3.6 美元/kg 的环氧树脂构成预浸料,其成本约为 36 美元/kg^[2]。但也有分析认为,预浸渍过程通常使材料总成本比原始组分的成本增加 2~3 倍,对高黏度体系,如一些热塑性材料甚至可以增加 4 倍^[3]。应用缠绕、拉挤及 RTM 工艺可以有效地减轻此种成本增加。

若使用混杂材料(如碳纤维与玻璃纤维或芳纶纤维进行混杂)则有利于减少高成本组分材料的使用。在许多应用中,生产优质材料仅仅需要很少量的碳纤维,如某些掺杂了

碳纤维的混杂复合材料,其摩擦磨损性能得到明显改善,可以在很多结构滑动件上进行优先选择应用。

实际应用中可能会出现新兴复合材料与传统材料进行性能和成本比较的情况。仅举一例,刹车装置是飞机的关键部件之一,对飞机的安全性影响很大。粉末合金等钢刹车材料,抗油污能力强、对潮湿不敏感、生产周期短、成本低;碳 / 碳(C/C)复合刹车材料质量轻、热物理性能好、摩擦效率高、寿命长。通过经济分析计算可以确定钢刹车和碳刹车在飞机上的运行成本。典型的中等尺寸的钢刹车每次着陆刹车的成本为 15~17 元,同等功能的碳刹车为 70~170 元。计算成本需考虑飞机的每小时飞行成本、载荷、平均飞行时间及钢刹车与碳刹车的重量差。如果一种支线客机,每小时飞行成本为 9 000 元,载荷为 100 kN,平均飞行时间 1.5 h,钢刹车与碳刹车重量差 2 200 N,那么该飞机的单位重量成本= $(\text{成本} / \text{小时} \times \text{平均飞行时间}) / \text{载荷} = 0.135 \text{ 元} / \text{N}$,碳刹车的减重效益=单位重量成本 \times (钢刹车重量 - 碳刹车重量)=297 元。该种飞机装有 4 套刹车装置,如果钢刹车每次着陆成本设定为 160 元,则用碳刹车,每次着陆刹车成本应低于 $297+160=457$ 元,即如果每套钢刹车每次着陆成本为 40 元,则每套碳刹车的每次着陆成本需低于 114 元才有选用价值。对于某种定型的飞机来说,从航空公司的经济效益出发来确定使用钢刹车或碳刹车时,平均飞行时间成为选择刹车最重要的因素。图 11-1 是某种飞机减重 2 200 N 的钢 / 碳刹车比较图。根据此图,如果已知飞机平均飞行时间和每次着陆刹车成本,便可确定飞机选用何种刹车更为合理,这对航空公司具有实用意义^[4]。

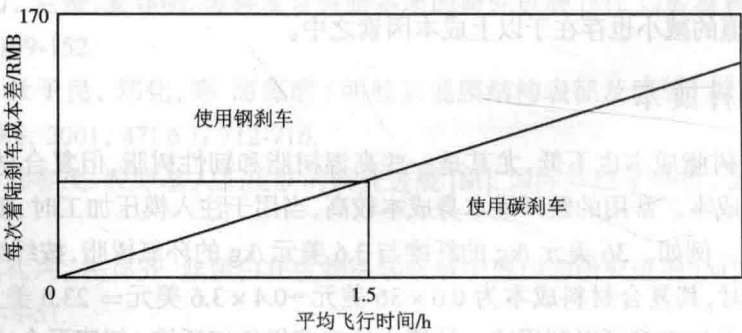


图 11-1 飞机钢 / 碳刹车着陆成本比较图^[4]

11.1.2 工艺成本

工艺成本取决于制件设计、生产量和实施工艺方法。设计问题包括制件的尺寸和复杂性,实施工艺包括操作者的技能和熟练程度。所有复合材料制造工艺可以分解为三个基本过程:一是浸润,二是纤维结构构建,三是固化和凝固^[3]。以手糊工艺为例,浸润操作通过预先浸渍实现,纤维网架结构,通过人工将单向或交织纤维的预浸料铺层形成,固化通过加热整个复合材料构件来实现。如果复合材料的制造工艺无法详细确定,那么其工艺成本将有可能在很大的范围内发生变化。

11.1.3 装配成本

用于先进复合材料的装配通常有三种:①机械装配;②预固化制件的胶接;③共固化(包括整体制件的集成固化或一些预固化件与未固化件的集成固化)。当前,小批量大结构件生产,最常用的装配方法是机械装配,该法可以降低风险,不需要复杂的固化模具,并且允许修理时进行拆卸。但机械装配明显增加了复合材料的成本,因为复合材料制造中通常采用的单面模具降低了尺寸控制,复合材料的非均相性和各向异性可能引起翘曲,当制件间出现不匹配时,由于其刚度高又难以进行强制定位,所以,通常还需进行整形。这种整形过程不仅费时,而且可能占到复合材料装配成本的主要部分。复合材料装配过程中阻止应力集中的减小孔径公差操作、防止脱层而减慢钻孔的操作和为阻止电化学腐蚀而采用成本较高的紧固件等因素,也是复合材料装配成本的重要部分^[9]。由于这些问题的存在,复合材料集成设计越来越多地采用共固化来减少装配成本。

11.1.4 检验成本

为保证复合材料的微观和宏观性能,高性能的制件,通常需要 100% 的检测。复合材料检测方法比较多,最常用的方法是超声穿透检测。当前,复合材料通常由人工累积工艺构建整个制件,在整个制件的容积内存在很大误差,如错误取向、夹杂异物、孔隙和孔隙率、脱层、纤维滑移和富胶或贫胶等引起的误差。根据 RAND 公司的研究,先进复合材料的每单位重量的质量保证成本(包括原材料、制件生产和固化后的检测)是相同重量铝制件的 2.4 倍。而且,先进复合材料的许多应用,如军用和商业航空应用,都需要严格的验证过程,该过程显著增加了材料成本,甚至有些军用先进复合材料产品的检测成本几乎与制造成本相当^[9]。

11.1.5 成本因素的分析

在复合材料制造过程中,性能与成本相互制约的现象尤为突出(如前述钢/碳刹车对比)。合理的工艺设计可以在保证性能的前提下,有效降低材料、装配和检测成本。实际上,工艺成本是复合材料成本研究的核心,也是复合材料成本组成最重要的部分。目前,所谓复合材料低成本技术经常指的是降低工艺成本。

11.2 复合材料成本估算模型及方法

先进复合材料凭借其性能优势与传统材料(如金属)进行竞争,但其性能优势经常是以成本作为代价的,制造成本过高是当前影响先进复合材料推广使用的一个主要问题。随着市场份额的增加和竞争的加剧,“性能在先、成本其次”的观念已经发生改变,人们开始考虑怎样以较低的成本获取高性能的复合材料。复合材料的成本估算就是预测制造一种复合材料产品或完成一项复合材料新品开发的特定工作所需费用的过程。过去由

于没有公认的可实际应用的成本模型,因而很难对相关的成本降低策略进行评价。

建立成本估算模型是定量评价复合材料工艺成本的基本条件和降低复合材料工艺成本的重要技术手段。应用成本估算模型不仅可以对复合材料的原材料和制造工艺进行选择,而且可以对所选择的制造工艺进行优化设计。如果一个设计者对复合材料的经验较少,那么使用成本模型可以帮助他确定某种复合材料对于某个特殊设计是否为一个经济可行的选择。而对某个特殊制件应用成本估算模型,则可以在原材料和生产工艺选择方面克服过去完全依赖于设计经验的弊端。对复合材料生产设计和项目管理来说,精确的成本估算模型具有重要指导意义,因为它可以帮助评价成本降低策略,并且将对复合材料制件的生产和最终的装配成本产生影响^[6]。

20 世纪 70 年代以来,以美国为首的发达国家开始展开对先进复合材料制造成本估算模型的研究工作。目前,研究较为成熟的复合材料制造成本估算模型基本可以分成两大类:参数成本模型(parametric cost models, PCM)和制造工艺成本模型(manufacturing process cost models, MPCM)。

11.2.1 参数成本模型

参数成本估算模型使用有效的成本估算关系式(cost estimation relationships, CERs)来估算成本。它将成本看作是一个或多个成本操纵变量的函数,并表示成复杂程度不同的数学表达式,这种数学表达式通常是对历史项目信息进行回归分析而得出的^[7]。

Rand 公司建立了 DAPCA IV 的一个修正模型^[8],用于对先进复合材料结构件的制造技术进行成本估算。该模型是一种标准的、基于质量的成本估算关系式,它把设计起飞的毛重,作为主要的成本驱动因素,从而全局估算项目成本。该模型把成本细分为独立的成本估算关系式,如工装设备、制造劳动、制造材料等,并使用了 34 个军用航空器的制造成本历史数据库,对数据进行多元回归分析得到一系列指数曲线,用于对给定形状航空器的制造成本进行数据分析。该模型的基本假设(航空器质量的增加导致成本的增加)与可制造性设计概念是不一致的,后者提倡,以降低制件计数和仔细考虑制造工艺公差来作为降低设计成本的关键策略。由于实际中成本与质量的关系式在某些情况下可能不是平滑曲线,而是在一种工艺变化到另一种时,存在显著的阶梯跳跃,而且模型对形状变化、尺寸限制、设备投资等因素的反应极不灵敏,故该方法对未来复合材料的制造成本进行估算时具有一定局限性^[9]。

NASA 参数成本估算手册^[10]描述了许多商业化的成本估算系统,它以网页形式提供了不同软件供应商的链接地址,可以从中获取有关成本估算关系式的描述。这些成本估算系统中每一程序的详细内容都具有专利权,其中一些程序是商业化的软件副产品,适用于航空器成本估算的程序 PRICE-H、ACEIT 和 SEER-H 均为参数成本估算程序。

Gutowski 等建立了一个可以定量评价先进复合材料成本效益的参数估算模型^[11],把工时与构件质量、构件制造成本与构件质量及人工时间分别进行关联,然后对应用先进复合材料和传统金属材料的成本进行比较。结果表明,先进复合材料的质量减轻带来燃

料的节约,耐疲劳、耐腐蚀性能提高带来维护成本降低,从而证明了先进复合材料所具有的性能优势可以转化为成本效益。该模型能定量计算何种情况下应用先进复合材料具有成本有效性,但由于只是基于一些粗略的设计参数而建立的,因此精度有限。

参数成本估算模型只需输入少量特征参数即可估算出系统成本,并可达到一定精度,而且,可以根据模型迅速估算出某些特征参数的变化对成本的影响,但在相对较新的设计领域则很难定义生产成本与不同设计参数之间的关系。参数估算通常使用多元回归方法形成成本估算关系式,或者使用基于系统的专家知识库算法进行计算,由于算法建立时做了很多假设,因此,模型的精度和有效性都不够理想^[9]。

11.2.2 制造工艺成本模型

制造工艺成本模型需要考虑所有有关的制造过程,并且根据主要的制造成本分类,如:材料、制造、装配和支持劳动时间等,并对其进行详细的估算从而构建模型。这种基于工艺的制造成本估算模型更能反映制造过程的特征和本质,因而更有利于找出主要的成本发生因素,从而对这些因素进行比较和判断,最终达到降低成本的目的。该类模型表现出比参数成本模型更加精确的优势,原因之一是它需要预先输入更多的信息。

为了将模型的应用范围扩展,或者便于在不同工艺之间进行成本估算比较,有必要针对不同工艺方法进行成本估算普适规律的研究,即建立针对不同工艺的生产批量、产品尺寸、复杂程度与工时成本之间的关系模型,进而提取表征不同工艺速度、成本特性的定量参数。优化复合材料工艺设计的低成本策略通过提供工时成本估算帮助设计者建立性能与成本的最佳平衡。图 11-2 所示为复合材料构件制造过程中不同工序所需的工时。虽然不同构件的复杂程度、尺寸大小和采用的成型工艺不同,不同工序所需的工时也不同,但一般来说,复合材料固化之前的各工序所需工时将超过总工时的一半^[12]。建立制造时间估算模型有助于将制造时间的估算从过去仅依赖于估算者直觉的方式转换为一个更加科学的方法。该方法是基于工艺过程为基础的,故也称制造工艺成本估算模型。该模型能定量表征制造工艺成本,并且将制造工艺成本与制件设计特征(如尺寸和复杂性等)关联起来,它为设计者提供有关设计和成本选择的指导,能适用于改进的或新型的工艺,并且模型是普适的,能够应用到不同工业的不同制造技术上去。

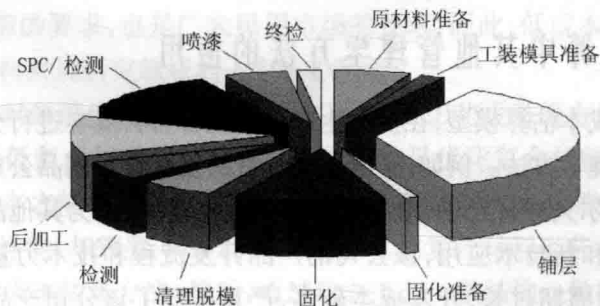


图 11-2 复合材料构件制造过程中不同工序所需的工时^[12]

复合材料成型工艺决定复合材料微结构、微缺陷,进而影响材料的力学性能,使其偏离设计的理想数值。由于这些微结构、微缺陷和力学性能种类繁多且大都具有一定的分散性,故在制造工艺对复合材料力学性能影响的研究中有必要引入统计学方法。应用统计模拟的方法还可以在少量典型试验的基础上,利用得到的统计规律模拟大量的实际制造过程,进而建立工艺与材料力学性能之间的定量关系^[9]。

Northrop 首次成功开发的制造工艺成本模型称为先进复合材料成本估算手册(advanced composites cost estimating manual, ACCEM)^[13]。该模型是为美国空军飞行动力学实验室开发的,作为详细的工艺模型,它列出了制造一个制件所需操作任务的所有步骤,并以一系列实验为基础,通过平均值幂定律估算各步时间,求和得到制件制造时间的估算。该模型使用三个估算模块:工厂劳动标准模块、支撑函数模块和成本规划模块,其中工厂劳动标准模块使用工业工程标准时间方程来计算与复合材料制件制造操作有关的劳动时间,支撑函数模块通过应用成本估算关系式估算工程成本、模具加工成本及其他服务费用,成本规划模块使用劳动小时数、机器小时数等得到产品成本。该模型在工业上知名度较高,且能普遍给出比较合理的结论。

Northrop 开发的另一个制造工艺成本模型是复合材料制造成本模型(manufacturing cost model for composites, MCMC)^[14]。它是 ACCEM 问世以后跟踪开发的一个单机计算程序,包括基本模型、工艺模型和设计模型。其中设计模型将成本作为综合评价性能与可制造性优化设计的标准,其输入包括材料类型、材料制品形式、制造工艺、制件类别、制件形状、制件设计和制件质量,程序输出包括制造标准小时数、装配标准小时数、材料成本和设计制造成本。该模型中的设计模型和工艺模型都基于工业工程标准。

制造工艺成本模型在分析成本发生因素时识别所有与工艺相关的成本,包括材料成本、人工成本、间接成本等,并把它们与个别生产步骤联系起来。模型能解决材料类型、工艺技术、设计变化和生产条件等与成本影响有关的问题,并通过建立产品设计、材料选择、工艺选择和工艺成本之间的关系而实现对制造工艺的优化设计,且比参数成本模型更加准确和灵敏(特别是对新兴设计和技术)。但与此同时,制造工艺成本模型需要一定的工艺工程和制件工程知识基础,其成本估算关系式复杂,需要对影响人工成本的制造工艺和技术进行定期更新,过程耗费人力物力较多,而且,绝大多数计算程序都具有专利权,因此不容易进一步作深入的评价^[9]。

11.2.3 成本估算中其他管理学方法的应用

除了上述两类成本估算模型,在实际生产中对复合材料成本进行分析或估算时还可能用到其他一些管理学方法。例如,某家美国独资的复合材料制品公司生产的复合材料(主要是碳纤维)高尔夫球杆杆轴,既拥有自己的独立品牌,也为其他品牌制造杆身。但随着市场竞争加剧和新技术应用,该公司的产品开发流程和技术力量不能满足新的要求,尤其是产品开发周期过长,开发成本较高,严重削弱了该公司产品在市场上的竞争力,使得该公司碳制高尔夫球杆杆轴的全球市场份额从 13% 降至 2003 年的 1%。为此,

该公司除了招聘更多的专业设计人才增强技术力量以外,还对现有的新产品开发流程进行了重新设计,目的是提高复合材料新产品设计开发的效率并缩短从设计转化为大规模生产的周期。

针对该公司的新产品开发流程,使用管理学中业务流程再造(business process reengineering, BPR)理论,通过对流程进行详细分析,按照整合性定义方法(integrated definition function modeling, IDEF)的建模规则建立产品开发流程模型,反映现有流程系统中各活动的相互关系,突出流程中存在的问题,接着使用美国机械工程师协会(American society of mechanical engineers, ASME)标准分析各流程中各环节的耗时情况,发现了该公司目前新产品开发流程中的非增值环节。在剔除耗费时间、金钱的非增值环节后,提出改造后的新流程,最后使用作业成本分析(ABC)方法从时间、成本两方面比较了新旧流程的差异,结果复合材料新产品开发费用由旧流程的 2.11 万美元降至 1.71 万美元,降低了 19%;产品开发时间由 46 周减为 29 周,减少了 37%。在运行新流程的过程中,该公司还借鉴了戴明环理论,对新流程的成功经验进行强化和总结,进一步保证了新流程的实施^[15]。

新产品开发流程是此类企业运作的核心流程,由以上例证可以看出,选择合适的方法对产品开发进行成本分析和预测对企业大有裨益。

11.3 复合材料低成本设计策略

由于先进复合材料具有轻质、高强以及可设计性等其他传统材料不可比拟的优越性质,因此,它在航天、航空、国防及其他一些民用行业得到了广泛的应用。但复合材料成本较高,特别是制造成本较高,是进一步扩大应用的主要障碍之一。复合材料发展的这两个方面,即性能优势和成本昂贵是深深交扭在一起的。性能优势来源于两个主要因素,一是使用特殊的或是独一无二的材料,二是对材料进行复杂的和准确的排列。同时这两个因素也是主要的成本驱动因素。在很多情况下,尤其在与等效的金属材料构件相比时,先进复合材料,提供高性能的同时,伴随着成本的增加。结果先进复合材料只有在高端市场(如航空航天以及运动商品市场里)才显示其巨大优势。例如,在航空航天工业中,石墨/环氧结构件,已被证明可以比金属材料减轻质量约 25%,但同时成本可能增加 50%~100%^[16]。优化复合材料成型工艺,提高复合材料结构性能并降低其使用成本,不仅是航天、航空与国防的要求,也是广大民用市场的要求,因此,低成本复合材料技术已成为目前世界复合材料发展研究领域的一个核心问题。

提高先进复合材料的性能价格比,除了在原材料、工艺设备等方面进行改进研究外,更加经济合理的降低复合材料制造工艺成本的策略是优化复合材料工艺设计。复合材料产品的性能与成本之间存在明显的非线性关系。有时 90% 的性能只需 60% 的工艺成本,而其余 10% 的性能,却需要 40% 的成本^[17]。优化复合材料工艺设计的低成本策略,首先需要提供工时成本估算方法,然后,通过建立工艺—微结构—性能的定量关系,帮助设计者建立性能与成本的最佳平衡^[9]。

众所周知,调整复合材料增强相的方式和用量,可以适应不同载荷条件或不均匀的载荷分布,从而提高结构效率。类似这种复合材料的设计灵活性,理应成为成本考虑的重要因素,它使结构设计朝最小结构自重方向发展,因而,可以选择最低成本的加工和组合方法。考虑所有这些因素,复合材料结构在某些情况下,甚至可能会比常规材料的组合成本更低^[2]。

11.3.1 降低成本的设计思想

复合材料结构件的制造成本可以通过适当的设计而得到显著降低。先进复合材料,由于存在较大范围的宏观和微观设计空间,即便是对于一个给定的工艺技术,为获取最大结构性能和为获取最简单制造方法而进行的不同设计之间的成本差异也会非常显著。

降低制造成本已成为先进复合材料制造设计的核心。这通常有两种实现方法:一是复合材料制件集成设计,也就是将制件集成为大的共固化结构件,以减少制件数目,该方法可以大大降低装配成本并充分利用复合材料固化前的柔性特征;二是发展精确的成本估算工具(包括前述的成本估算模型),以便在工艺早期,对设计进行指导,通过这种方法可以优化设计,并获取性能和成本的最佳平衡^[9]。

11.3.2 整体成型和共固化

制件集成设计是减少和消除装配的主要策略,尤其是,在注模成型和 SMC 压制成型等大型复杂结构件一次成型工艺中,可以成功应用集成设计。例如,在航空应用中,用先进复合材料取代铝合金可以使空中客车 A340 垂尾的垂直安定面组成部件,从 2 000 个减少到 100 个,并且质量减轻 20%^[18]。

在先进复合材料制造中将大的“集成”制件在大的模具中进行共固化,首先可以取消特殊紧固件的采用并减少钻孔,其次可以消除由配合翘曲制件或不匹配制件所带来的许多问题。但是同时,共固化具有一定风险(如有时难以检测),它会使模具成本显著增加,并且制件尺寸增大也会使固化周期变得更长^[9]。不过无论如何,整体成型和共固化技术已经成为降低先进复合材料成本的一个重要途径。

11.3.3 尺寸因素

复合材料制造工艺时间或成本可以用不同的制件设计特征进行描述,如尺寸和复杂性等。无论对自动操作过程还是人工操作过程,都有或多或少的操作连续通过空间中的一些区域,这些操作可以称为“扩展”操作,其中某一操作完成所需时间将依赖于动作经过的空间。所以,表征动作完成所需的时间 t_L 与动作经过的长度 L (或面积、体积等)之间的一个普通关系式为:

$$t_L = f(L) \quad (11-1)$$

式中 参数 L ——代表某一工艺的尺寸容限;

$f(L)$ ——描述工艺时间 t_L 为制件尺寸 L 的函数,假设某一生产过程需要 n 步操作,某一操作步骤的尺寸为 L_i ,那么该过程总共的工艺时间为:

$$t_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n f(L_i) \quad (11-2)$$

根据边界条件分析可以对方程(11-1)进行合理的近似。在做近似处理时,应该满足精度、可解释性和可修改性的基本要求。较为常见的有幂定律近似(根据对历史的生产数据进行回归分析曲线拟合得到幂定律类型的方程,比较简单而准确,但不适用于制件设计的任何改变或者工艺改进的情况)和一阶系统近似(原始操作工步用一级速度反应式表示成为一阶系统,可用于模拟制件设计特征对工艺性能的影响)^[9]。

11.3.4 复杂性因素

基于工艺的模型(如一阶模型)将成本与复合材料的一些制件设计特征(如尺寸和复杂性)联系起来。制件形状的复杂性影响制件制造的难度,并最终对成本产生重要影响,因此,有必要估算所有设计特征的成本蕴涵。若不考虑尺寸,则可以按复杂性程度来区分不同的制件。因此,确定一个能可靠地对制件的复杂性进行量化的、通用的复杂性度量是十分必要的。许多方法可以用来建立这种复杂性度量,而且,这些方法可能对每一种材料和工艺都有所区别^[9]。

制件的复杂性一般包括叠层的增减、多重叠层定向和制件几何形状的复杂性三个方面^[19]。叠层的增减使单位体积内需要更多不同尺寸和形状的叠层,从而增加了制造时间;多重叠层定向可能导致多重时间常数和速度常数;几何形状复杂的制件其制造难度自然也更大。

11.4 复合材料低成本技术策略

11.4.1 自动化

当自动化满足以下几个条件时,复合材料的制造过程就可以被看作是低成本的制造:①自动化的步骤占整个制件周期时间的绝大部分;②制件生产批量足够大从而能够分摊设备、特殊模具费用和调整费用;③自动化技术不需要高价材料。一定批量的拉挤和缠绕工艺满足这些条件,因此,采用这些工艺来生产制件比手糊工艺的成本要低^[3]。

图 11-3 和图 11-4 分别给出了一些自动化先进复合材料制造工艺技术与手糊工艺制造成本的比较及相应工艺的周期时间,其中,制件是外形简单的平板(厚 24 层、长宽面积为 0.4 m^2)^[20]。显然,自动化可以提高生产率。另外,还可以看出,对拉挤和缠绕工艺应用自动化技术是非常成功的,因为,应用相对简单和廉价的机器就可以取代需要大量劳动的工艺步骤。

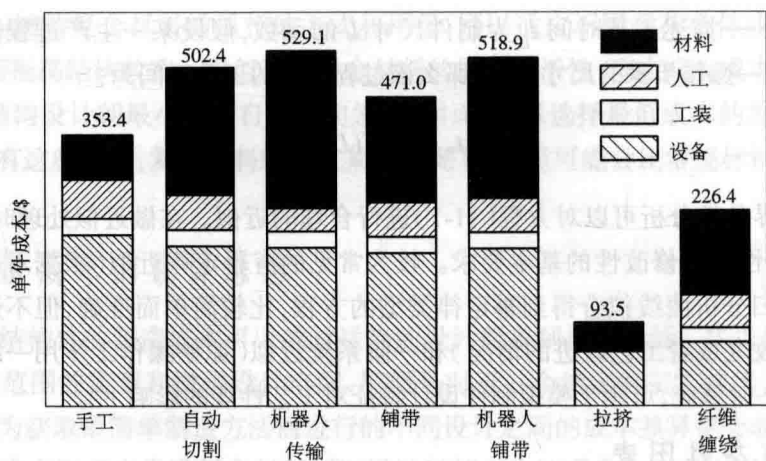


图 11-3 年生产量为 2 000 个时各工艺的单元成本组成比较 [20]

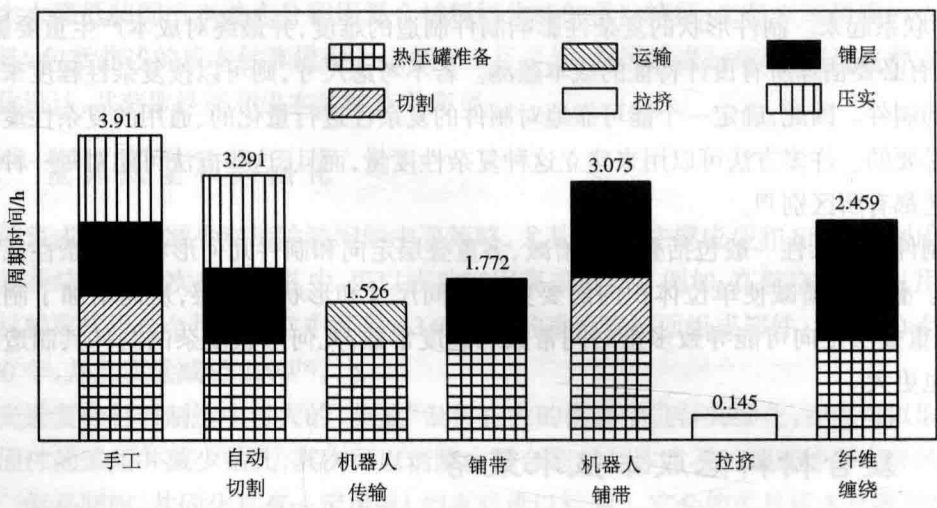


图 11-4 年生产量为 2 000 个制件的工艺周期时间 [20]

先进复合材料生产所需要的复杂性限制了自动化技术的提高。虽然,对人工铺层可以进行大量改进,但这并不意味着自动化的先进复合材料工艺就将得到简化,或者就比等效的金属工艺成本低。例如,当前相对比较经济的复合材料工艺技术之所以比较成功是因为它们可规避处理一些额外的复杂情况,而只选择对制件的形状或微结构进行简化。但是,这些工艺并不能给出先进复合材料能给出的大量的形状和微结构信息,结果传统的人工铺层仍然是先进复合材料制造的主要形式。因此,现在工业所面临的问题是发展自动化的柔性方法,以便设计者能以合理的成本显著扩大制件形状和微结构的选择空间 [3]。

11.4.2 缠绕与自动铺放

缠绕与自动铺放技术是实现复合材料“低成本、高性能”的一个重要手段,在先进复

合材料,尤其航空航天高性能复合材料结构制造中应用极为广泛,近年来发展十分迅速。自动铺放技术,包括自动铺带技术和自动铺丝(丝束铺放或纤维铺放)技术,与缠绕技术一起构成先进复合材料的自动化连续成型技术。在制造具有复杂形状的复合材料机身(如表 11-1)时,采用自动铺放技术可以明显降低制造成本^[12]。

表 11-1 自动铺放技术制造复合材料机身应用实例^[12]

飞机	部件	用量	生产商	材料
V-22	前机身	1	Boeing	IM6/3501-6
V-22	中机身侧蒙皮	2	Boeing	IM6/3501-6
V-22	旋翼支杆	6	Bell Helicopter	IM7/8552
F/A-18E/F	水平尾翼蒙皮	4	Boeing	IM7/8552
F/A-18E/F	进气道蒙皮	16	Northorp	AS4/9773
F/A-18E/F	机身蒙皮	12	Northorp	AS4/9773
T-45	水平尾翼蒙皮	4	Boeing	IM7/977-3
C-17	整流进气门	8	Northorp	AS4/8552-1
C-17	起落架护板	4	Boeing	AS4/3501-6
F-22	水平转轴	2	Alliant Tech	IM7/977-3

11.4.3 RTM 成型及预成型体选择

采用液体成型技术(LCM),如树脂传递模塑(RTM)技术,也可以有效降低复合材料制造成本。表 11-2 为 RTM 与其他制造工艺的技术特点比较。RTM 技术的成功应用与预成型体制备技术的发展密不可分。采用适宜的预成型体对于获得满足要求的复合材料构件和降低成本都是非常重要的。目前,常见预成型体(包括 2D 机织物、3D 机织物、2D 编织物、3D 编织物及缝编织物等)的自身成本和生产效率、自动化程度的比较如图 11-5 和 11-6^[12]所示。

表 11-2 RTM 与其他制造工艺的技术特点比较^[12]

制造工艺	RTM	SMC	热压罐成型
适合产量/(件/年)	500~50 000(低成本)	≥ 20 000	≤ 1 000
	50~5 000(高性能)		
设备投入	中等	高	很高
劳动力成本	较高	中等	很高
操作技能要求	高	较低	高
复杂程度	复杂	比较简单	比较复杂
尺寸	大型构件	大尺寸	大型构件

续表

制造工艺	RTM	SMC	热压罐成型
表面质量	很好	很好	单面较好
尺寸精度	很好	很好	较低
重复性	很好	很好	较差
夹芯 / 预埋	可以	很困难	可以
模具材料	复合材料、无机材料、金属等		钢模
模具初始投资	中等(根据具体情况)		很高
模具寿命 / 次数	50~20 000(根据具体情况)		≥ 20 000
			根据模具材料

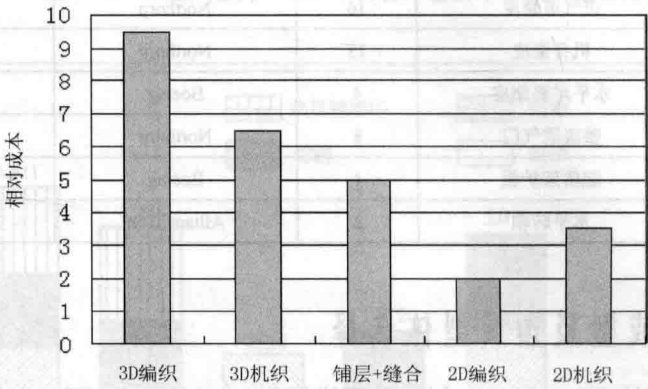


图 11-5 不同预成型体成本比较 [12]

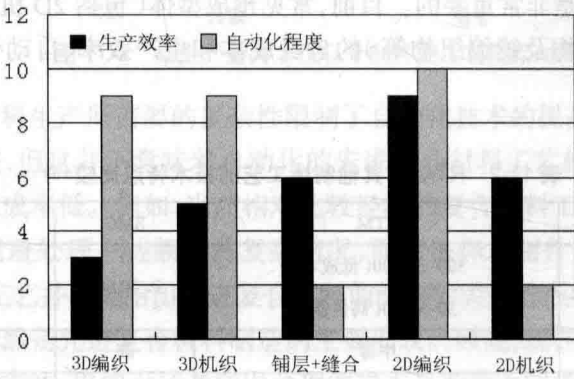


图 11-6 不同预成型制备技术生产效率和自动化程度比较 [12]

11.4.4 固化工艺的选择

先进复合材料制件的固化周期通常很长,可以持续几个甚至十几个小时,原因主要是热压罐、制件和模具的传热时间常数大,并且热压罐的热传输较慢;采用的固化周期比较保守,某些特殊固化周期无法省略^[3]。

由于标准固化周期过长以及过程可控性差,人们采用许多方法来改进固化工艺。一种方法是使用自由基或离子型聚合历程以加速柔性小分子的扩散^[3],例如,采用电子束固化特殊的树脂,或采用 X 射线固化厚截面复合材料。该方法可以实现室温或低温固化,固化速度快,适于制造大型复合材料构件;可选择固化区域,对环境和人体危害小,便于实现连续化操作且节约能源^[12]。但其缺点是仅仅局限于某些树脂和某些形状的制件。

还有一种减少固化时间的方法是采用预固化或预凝固热塑性塑料。这个方法最初由 ICI 公司在发展聚醚醚酮(PEEK)时提出。PEEK 具有的合理工艺黏度,使得在其预聚后纤维仍可以得到充分浸润。现已经开发出多种具备类似性质的高温热塑性树脂^[3]。

另外,复合材料的低温固化技术(通常指固化温度低于 100 ℃,可以在自由状态下进行高温后处理的复合材料相关制造技术)可以大大降低由昂贵模具、高能耗设备和高性能工艺辅料等带来的高费用。低温固化的复合材料构件尺寸精度高,固化残余应力低,适于制备大型和形状复杂的复合材料构件^[12]。

11.4.5 结构修理

复合材料制备和零件成型经常是同时完成的,材料制备中的缺陷(如孔隙、分层、脱黏等)不可避免地会带到制件中,制件使用过程中受到冲击、挤压、腐蚀等也会形成缺陷损伤。此时,如果没有适当的修理技术,只能报废而更换新的构件,从而大大增加复合材料使用成本。根据制件结构、缺陷特点,可以采用树脂注射、树脂灌注填充、机械连接贴补、胶接贴补和挖补等结构修理方法^[12]。

11.5 复合材料项目的可行性论证

11.5.1 复合材料项目可行性论证的基本内容

作为可行性分析的复合材料项目论证包含的基本内容主要有:项目摘要介绍、产品特点及用途、市场需求和竞争分析、建厂规模、生产工艺、投资预算、成本分析、人员编制、效益分析等。项目论证应按照客观、准确、全面、细致的要求进行准备,一份项目可行性论证报告的质量对该项目能否顺利实施无疑会起到十分重要的作用。

11.5.2 复合材料项目可行性论证实例

下面是一项年产 30 万 m² 高性能客车防火复合地板项目的可行性论证报告^[21],可以

作为复合材料项目论证的一个实例。

1. 项目介绍

高性能客车防火复合地板是一种性能好、成本低的新型客车地板材料。该技术已获实用新型发明专利,产品轻质高强,防火、防水、美观、靓丽,易于清洁,而且成本低,售价适宜,利润丰厚。

随着公路客运及城市公交车的发展,高性能客车防火复合地板的需求加大,市场前景十分广阔,我国现有各种客车制造厂 200 多家,客车地板的年需要量有几百万平方米,市场前景广阔。

2. 产品特点及用途

1) 产品构造

高性能客车复合地板为三层结构,两面层板为高性能防火复合材料,夹芯层为各种木质或其他板材,板材的厚度可根据使用要求进行设计。

2) 高性能客车防火复合地板的特点

(1) 强度高、抗冲击。地板的承载能力为 500 kg/m^2 ,可同时站 6 人 $/\text{m}^2$;耐冲击强度 54 kJ/m^2 ,一般重物砸不坏。

(2) 防滑、耐磨,使用寿命可达 10 年。

(3) 防火、耐温,使用安全。

(4) 防潮、耐水。地板可用水冲洗,淋水不变形,容易保持清洁卫生。

(5) 美观、靓丽。地板可制成各种颜色及花纹。

(6) 隔热、保温性能优于木地板,用于空调车可节能。

(7) 板材可锯、可钉、可钻、施工维修方便,地板还可以按客车型号划分成定型块预制,装车时只要就位固定即可,省料、省工、省时。火车客车地板亦可以如此。

(8) 原材料来源丰富,全部国产,可以保证及时供应。

(9) 成本低,价格便宜。

3. 市场需求分析

交通是国民经济的命脉,我国有 960 万 km^2 的土地,14 亿人口,随着加快推进我国社会主义现代化全面建设小康社会的进程,我国的公路、铁路都急待发展,而公路一般又是铁路的 20 倍。铁路是国家交通的主动脉,而公路则除主动脉的作用外,还要把省和地区之间、市县之间,乡镇和农村之间连接起来。根据北京市的规划,在发展私人小汽车的同时,60% 的市民上下班仍要靠公共汽车运输,而且公交车的使用寿命只有十年,这说明公共汽车和长途客运汽车是一个永不枯竭的市场,为客车地板展示了广阔的市场前景。

据 1998 年交通部统计,部属客车厂的年产量为 29 000 台,需要客车地板 $890\,000 \text{ m}^2$ 。进入 21 世纪,非国有企业发展很快,仅厦门金龙客车厂的年产量就达 12 000 辆,需要客车地板 $360\,000 \text{ m}^2$ 。此外,还有桂林大宇客车厂、无锡客车制造厂、河南少林客车厂及沈阳金杯汽车制造厂等,而且,全国各大中城市都有自己的公交车制造和维修厂,产量年年都在增加,质量越来越好。据粗略统计,全国现有大小客车制造厂两百多家,年需要客车地板达几百万平方米。

在火车客车制造中,防火安全是头等重要的问题。采用高性能防火复合板材,能代替现行的木质地板、隔隔板及铺板,不仅可杜绝火灾,而且能降低成本,提高防火安全。在火车客车车厢制造中,除主体结构钢材外,几乎全部都可用防火复合板代替木板,节省大量木材,每年的需要量十分可观。

防火复合板还适用于轮船制造中的上层舾装件,如隔舱墙板,驾驶舱的地板、门、围护结构板等,用防火复合板能起到美化设计、防止火灾和降低造价的作用。

在建筑领域,加厚的轻质隔墙板和屋面板可以用作框架结构的内外墙板,能提高建筑物的有效利用面积,降低工程造价,方便建筑施工。轻质屋面保温、防水板可用于城市屋顶平改坡工程。在轻钢结构工业厂房的屋面及墙面工程中,用它代替彩钢泡沫夹层板能降低工程造价。建筑业是国民经济的支柱产业,我国每年要完成 12 亿 m^2 建筑,如果部分采用防火轻质墙板和层面板,需要量将达几千万平方米。

工厂虽然能够生产多种用途的产品,但本规划仍以高性能客车防火复合地板产品为主。

4. 市场竞争分析

在客车地板市场,高性能客车防火复合地板以其优异的性能和低廉的价格具有于竞争优势,其优越性远非其他地板可以相比。

(1) 高性能客车防火复合地板与木地板相比,其优点为:

① 节约木材,木材在我国和世界范围内均处于紧缺状况,节省木材、少用木材是我国的一项国策,国务院号召将伐木工变为种树人;

② 木地板不防火易燃烧,使用不安全;

③ 木地板不防腐、不耐磨,使用寿命短;

④ 高性能防火复合地板比木地板美观,耐久;

⑤ 高性能防火复合地板成本低,比木地板便宜。

(2) 高性能防火复合地板与竹夹板上铺塑料地板革比较,其优点为:

① 竹夹板(14 层)上铺塑料地板革不防火,使用不安全;

② 竹夹板塑料地板革的耐久性差,一般只能用 2~3 年,而防火复合地板可用 10 年;

③ 竹夹板塑料地板革地板价格比防火复合地板贵。

(3) 高性能防火复合地板与聚氯乙烯(PVC)型材地板比较,其优点为:

① 高性能防火复合地板比 PVC 型材地板强度高 3 倍,耐低温冲击,强度比 PVC 高,不易砸破;

② 比 PVC 地板耐磨,使用寿命长;

③ 比 PVC 地板防火,使用安全;

④ 比 PVC 地板成本低。

(4) 与玻璃钢型材地板比,其优点为:

① 比玻璃钢型材地板防火,使用安全;

② 比玻璃钢型材地板防滑、耐磨;

③比玻璃钢型材地板成本低很多(约 1/2 以下)。

(5)与钢地板比较,其优点为:

钢地板不保温、不防滑、不美观。因此,在客车的钢地板上,一般都需铺地毯或铺塑料地板革。

这样就又带来很多缺点:

①塑料地板革不防火、易燃烧,使用安全性差;

②塑料地板革或地毯不耐久,一般只能用 2~3 年,铺地毯还不易保持客车内卫生;

③塑料地板革的价格为 40~80 元 /m²,提高了钢地板的成本。

(6)高性能客车地板与其他客车地板的经济效果比较:

木地板 110 元 /m²

竹夹板上铺塑料地板革 96 元 /m²

PVC 型材地板上铺地板革 106 元 /m²

玻璃钢型材地板 185 元 /m²

钢地板上铺塑料地板革或地毯 84~132 元 /m²

高性能防火复合地板 75~80 元 /m²

综上所述,从技术经济分析,与各种地板相比,高性能客车防火复合地板技术性能最好,价格最低,是极具竞争力的新型地板材料。只要加强对高性能客车防火复合地板的宣传,使客车生产厂家认识到,推广高性能防火复合地板是客车地板改革中的一场技术革命。

5. 建厂规模及生产工艺的确定

1) 建厂规模

根据我国客车制造厂的发展状况、产品推销中的技术问题及尽快回收投资的原则,第一个高性能客车防火复合地板厂的生产规模,建议定为年产 300 000 m²,要求一年回收全部投资并有盈利。

2) 生产工艺流程

防火复合地板的工艺流程如下。

(1) 防火面板制造工艺流程:



(2) 复合地板制造工艺



6. 建厂投资预算

(1) 土建投资(不包括土地) 75.0 万元:

①原材料仓库	100 m ²
②配料车间	30 m ²
③面板生产车间	800 m ²
④复合板生产车间	200 m ²
⑤地板表面装饰车间	150 m ²
⑥成品仓库	460 m ²
⑦办公室	200 m ²
⑧职工宿舍及食堂	200 m ²
合计:	2 140 m ²

(2) 设备投资:

①配料、搅拌机组(包括上料和计量)	5.7 万元
②防火面板生产机组	29.5 万元
③切边传送机组	4.8 万元
④夹层板复合机组	5.0 万元
⑤地板表面装饰机组	25.0 万元
⑥运输车辆(电瓶插车及大卡车)	20.0 万元
⑦起吊、打包机组	6.0 万元
⑧供热锅炉	17.5 万元
⑨不可预见费用	10.0 万元
⑩设备安装费	10.0 万元
合计	132.5 万元

(3) 水电容量:

水	10 t/日
电	20 kW
合计	10.0 万元

(4) 总投资:

①土建投资	75.0 万元
②设备投资	133.5 万元
③水电	10.0 万元
合计	218.5 万元

7. 成本分析

以 1 000 × 2 000 × (22~24) mm 板计算每平方米板的成本。

(1) 原料:

①玻璃纤维	6 层 0.4 布	2.1 元/m ²
-------	-----------	----------------------

每平方米板用玻璃布 $6 \times 2.1/0.9=14.0$ 元 /m²

②胶黏剂 0.5 元 /kg

每平方米板用胶量 $8 \text{ kg} \times 0.5 \text{ 元 /kg}=4.0$ 元 /m²

③表面处理费 3.0 元 /m²

④夹芯板 13.5 元 /m²

(2)人工费折旧费:

①人工及管理费 4.0 元 /m²

②设备折旧及水电费 1.05 元 /m²

合计 39.55 元 /m²

8. 工厂效益分析

(1)总投资: 218.5 万元

(2)产品定价:

根据市场调查分析,现有各种客车地板均在 80 元 /m² 以上。故防火复合地板售价定为 80 元 /m²。

(3)工厂总产值:

$300\,000 \times 80=24\,000\,000 \text{ 元}=2\,400.0 \text{ 万元}$

(4)总成本:

$300\,000 \times 39.55=11\,865\,000 \text{ 元}=1\,186.5 \text{ 万元}$

(5)资金运营及利润:

考虑到新产品需要逐步提高企业的认识和打开销路,第一年产量初定为 15 万 m²。资金运作及利润分析见表 11-3。

表 11-3 年产 30 万平方米高性能客车防火复合地板项目利润分析^[2]

项目	第一年	第二年	第三年
年产量 /m ²	150 000	300 000	400 000
销售单价 /(元 /m ²)	80	78	75
总产值 /万元	1 200	2 340	3 000
总成本 /万元	593.25	1 186.5	1 582.0
管理费 /万元	36.41	69.21	85.08
上税 /万元	121.35	230.70	283.60
利润 /万元	448.99	853.59	1 049.32

投资回收期仅为一年,并盈利 448.99 万元,贷款偿还计划:

第一年还贷 50 %,第二年全部还清,第三年产量发展到 400 000 m²/ 年(或增加产品品种)。

参考文献

- [1] WAKIL SDE. Processes and design for manufacturing. 2nd ed. Boston: PWS Publishing Company; 1998: 22-34.
- [2] 刘茂森, 涂江平. 先进复合材料 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1995.
- [3] GUTOWSKI TG. Advanced Composites Manufacturing[J]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [4] 杨尊社, 邵养鹏. 飞机碳刹车与钢刹车的技术经济比较 [M]. 航空科学技术, 2001, (6):33-34.
- [5] RESETAR SA, ROGERS JC, HESS RW. Advanced air-frame structural materials: A primer and cost estimating methodology[J]. Report for the United States Air Force: R-4016-AF. Santa Monica: Rand Corp, 1991.
- [6] STEWART RD, WYSKIDA RM, JOHANNES Johannes JD[J]. Cost estimator's reference manual, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1995.
- [7] FOLEY MF. Technoeconomic automated composite manufacturing techniques[J]. SAMPE Quarterly 1991;22(2):61-68.
- [8] HESS RW, ROMANOFF HP. Advanced air-frame structural materials: A primer and cost estimating methodology[J]. Report for the United States Air Force: R-4016-AF. Santa Monica: Rand Corp, 1991.
- [9] 刘玲. 碳/环氧复合材料力学性能与工艺成本平衡分析方法研究 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- [10] NASA. Parametric cost estimating handbook[J]. <http://cost.jsc.nasa.gov/PCEHTML/pceh.htm>.
- [11] GUTOWSKI TG, HENDERSON R, SHIPP C. Manufacturing costs for advanced composites aerospace parts[J]. SAMPE J 1991, 27(3): 37-43.
- [12] 陈祥宝. 先进复合材料低成本技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] LEBLANC DJ. Advanced composites cost estimating manual[J]. AFFDLTR-76-87. Northrop Corp, 1976.
- [14] RANMKUMAR RL, DEWHURST P, SAHA SK. Manufacturing cost model for composites[J]. Proceeding of the 23rd International SAMPE Technical Conference, 1991.
- [15] 廖伟. 案例研究: TT 公司的新产品开发流程再造. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [16] GUTOWSKI TG. Advanced Composites Manufacturing[J]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1999.
- [17] ROBINSON MJ. A qualitative analysis of some of the issues affecting the cost of composites structures[J]. Proceeding of the 23rd International SAMPE Technical Conference,

- 1991.
- [18] FREEMAN WT. The use of composites in aircraft primary structure[J]. Composites Engineering 1993,3(7-8): 767-775.
- [19] NEOH ET. Adaptive framework for estimating fabrication time[J]. MIT, 1995.
- [20] KROLEWSKI S, GUTOWSKI T G. Economic comparison of advanced composite fabrication technologies[J]. 34th International SAMPE Symposium and SAMPE Quarterly, 1989.
- [21] 刘雄亚. 复合材料新进展 [M].. 北京: 化学工业出版社, 2007.